

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“Federico II”

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI
E DELLA PRODUZIONE

XXV CICLO



TESI DI DOTTORATO

*Studio della microseparazione di fase di
soluzioni polimeriche: applicazione delle
tecniche di scattering della luce a basso angolo
e della miscroscopia ottica*

DOTTORANDO:

GENTILE GIANCARMINE

RELATORE:

CH. MO PROF. MENSITIERI GIUSEPPE

TUTOR:

DOTT. LAROBINA DOMENICO

XXV ciclo

"Alla mia nuova famiglia"

Indice

Introduzione	pag.2
---------------------------	-------

Capitolo I - Decomposizione spinodale in soluzioni polimeriche

1.1 Polimeri.....	pag.4
1.2 Soluzioni polimeriche.....	pag.11
1.3 Decomposizione spinodale in soluzioni polimeriche	pag.17

Capitolo II – Static Light Scattering

2.1 Tecniche di scattering a basso angolo.....	pag.32
2.2 Small-Angle Static Light Scattering.....	pag.54

Capitolo III – Materiali e Metodi

3.1 Materiali e preparazione dei campioni.....	pag.62
3.1.1 Soluzione binaria: Polistirene – Cicloesano...	pag.62
3.1.2 Soluzione ternaria: Acido polilattico – Diossano – Acqua.....	..pag.68

3.2	Metodi di indagine.....	pag.72
3.2.2	Descrizione dell'analisi ottica.....	pag.72
3.2.3	Descrizione dell'analisi spettroscopica: <i>Static Light Scattering</i>	pag.82

Capitolo IV – Risultati sperimentali

4.1	Microscopia Ottica.....	pag.92
4.2	<i>Static Light Scattering</i>	pag.109
4.3	Conclusioni e sviluppi.....	pag.126

Bibliografia	pag.129
---------------------------	---------

Introduzione

L'obiettivo del lavoro sperimentale è stato la caratterizzazione dei processi di separazione di fase in soluzioni polimeriche. La separazione di fase è quel processo tramite il quale un sistema composto, sia esso una lega o una soluzione, passa da uno stato omogeneo ad uno stato in cui si presenta come miscela dei propri componenti. Tale processo riguarda soltanto quei sistemi che presentano miscibilità parziale. L'interesse si è focalizzato su entrambi i meccanismi tramite i quali può avvenire la separazione di fase, il meccanismo di decomposizione spinodale e quello di nucleazione e crescita. Il motivo alla base di questo studio è sia di carattere teorico che di carattere applicativo. Se da un lato vi è infatti la necessità di capire i meccanismi che regolano la separazione di fase e l'influenza che i parametri sperimentali (temperatura, concentrazione di polimero, rapporto solvente/non-solvente, ecc.) hanno sull'evoluzione dei pattern; dall'altro, soltanto conoscendo tali dipendenze si possono ottenere strutture porose finali altamente interconnesse, i cosiddetti *scaffolds*.

Le soluzioni polimeriche prese in esame sono state la soluzione ternaria composta da acido polilattico (PLLA), diossano ed acqua e la soluzione binaria polistirene – cicloesano. La scelta di queste soluzioni è dettata dal fatto che esse presentano caratteristiche simili in termini di meccanismi di separazione.

Due sono state le tecniche impiegate durante l'attività sperimentale, in un primo approccio la separazione di fase è stata seguita con l'ausilio di un microscopio ottico, nell'altro approccio l'indagine invece è stata di natura spettroscopica, in particolare si è sfruttata la tecnica dello scattering della luce visibile (*Static Light Scattering*). In entrambi i metodi di indagine la separazione di fase all'interno

della soluzione è stata indotta con la tecnica della *Thermally induced phase separation* (nota con l'acronimo anglosassone TIPS). Questa tecnica consiste nel sottoporre il sistema, inizialmente omogeneo, ad un quench di temperatura che lo porti in uno degli stati appartenenti alla *two-phase region* del suo diagramma di stato temperatura-concentrazione (T, ϕ). Poiché entrambe le soluzioni prese in esame nel nostro studio sono caratterizzate da diagrammi di stato del tipo *UCST*, ovvero con la curva binodale avente la concavità rivolta verso il basso il passaggio da uno stato omogeneo ad uno in cui vi è smiscelazione avviene con un rapido abbassamento della temperatura.

Nel *Capitolo I* presenteremo lo stato dell'arte del processo di decomposizione spinodale nel caso di soluzioni polimeriche. Nel *Capitolo II* si dà una spiegazione fisica al processo di scattering necessario per poter capire il meccanismo di funzionamento alla base della tecnica dello *Static Light Scattering*. Nel *Capitolo III* vengono presentati più in dettaglio i materiali ed i metodi utilizzati, infine nel *Capitolo IV* sono analizzati i risultati della ricerca sperimentale.

I risultati dimostrano chiaramente che i processi di separazione di fase in soluzioni polimeriche sono influenzati dalla presenza di effetti viscoelastici che modificano profondamente i classici meccanismi di nucleazione e crescita e di decomposizione spinodale.

Capitolo I

Decomposizione spinodale in soluzioni polimeriche

Poiché il lavoro sperimentale si è focalizzato sullo studio del processo di separazione di fase in soluzioni polimeriche presentiamo alcuni concetti relativi alle soluzioni polimeriche e, più in generale, relativi ai polimeri.

1.1 Polimeri

Un polimero è una sostanza le cui molecole sono la successione di unità ripetitive, note come monomeri, unite insieme da legami covalenti. Poiché tipicamente il numero di monomeri costituenti una singola molecola è molto elevato risulta che la loro dimensione è molto grande. Questo è il motivo per cui ci si riferisce ad esse con il nome di macromolecole.

I polimeri possono essere sia di origine naturale che di origine artificiale. Fra i polimeri naturali ricordiamo gli acidi nucleici, le proteine, i polisaccaridi, mentre fra i polimeri sintetici vi sono le plastiche e gli elastomeri.

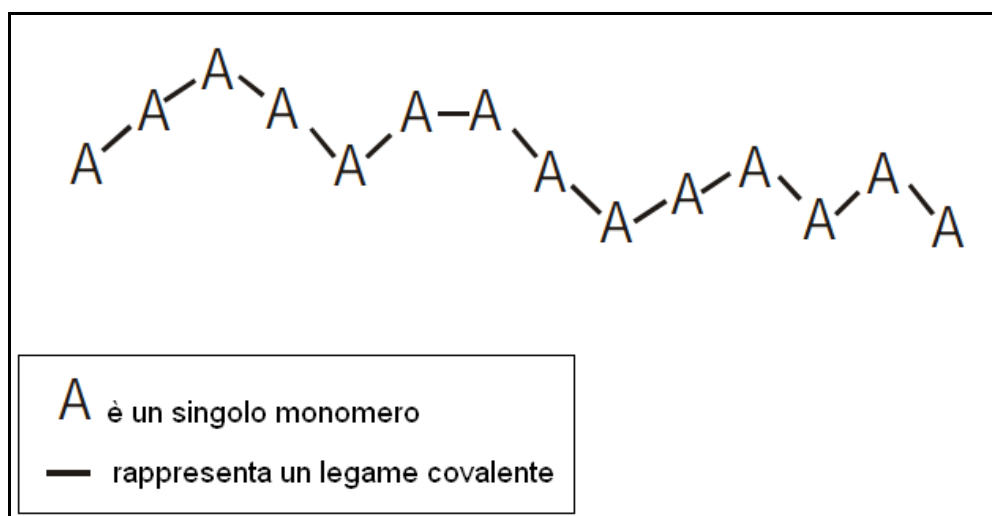


Figura 1.1: Rappresentazione schematica di una catena polimerica

Il meccanismo tramite il quale i monomeri si uniscono per formare una macromolecola è noto come polimerizzazione. Esistono tre principali meccanismi di polimerizzazione: addizione, condensazione e coordinazione. In particolare la polimerizzazione per addizione avviene tramite un'unione diretta di monomeri insaturi. Poiché questo metodo permette di controllare facilmente il peso molecolare esso è spesso utilizzato nella pratica nel progettare materiali con determinate proprietà meccaniche. I polimeri per condensazione si ottengono invece in seguito a reazioni di condensazione fra monomeri con la conseguente eliminazione di una molecola d'acqua. Infine il processo di coordinazione consiste nell'utilizzare un particolare tipo di catalizzatore (di Ziegler-Natta) per generare le catene polimeriche. I polimeri ottenuti in questo modo sono caratterizzati da lunghe catene lineari con un elevato grado di cristallinità.

Per quantificare il numero di unità ripetitive presenti in un dato polimero si introduce il concetto di grado di polimerizzazione, DP (dall'inglese *degree of*

polymerization), definito come il rapporto tra il peso molecolare della catena ed il peso molecolare di un singolo monomero:

$$DP = \frac{PM_{catena}}{PM_{unità\ ripetitiva}} \quad (1.1)$$

In base al valore di DP , i polimeri si possono classificare in:

- *oligomeri* ($2 < DP < 10$);
- *bassi polimeri* ($10 < DP < 100$);
- *medi polimeri* ($100 < DP < 1000$);
- *alti polimeri* ($DP > 1000$);

Le macromolecole composte da un numero di monomeri superiore a mille presentano un peso molecolare che può essere addirittura superiore a $2 \times 10^6 \text{ amu}$.

Le catene polimeriche oltre che per il numero di unità ripetitive che le costituiscono, si differenziano anche per la natura di tali unità, ovvero per il fatto che tali unità possano essere o meno uguali fra loro. In questo senso si parla di *omopolimeri* se le catene polimeriche sono composte da monomeri tutti uguali, *copolimeri* se sono presenti due diversi tipi di monomeri e di *eteropolimeri* nel caso in cui vi sia la presenza di più di tre tipologie di monomeri. Nel caso dei copolimeri e degli eteropolimeri la particolare disposizione di ogni singola unità ripetitiva li differenzia in:

- *alternati*: lungo la catena polimerica si ha l'alternanza regolare delle diverse unità;
- *random* (o statistici): i monomeri sono disposti lungo la catena senza alcun ordine;
- *a blocchi*: si presenta la successione di blocchi di unità ripetitive dello stesso tipo;
- *innestati* (o graft): rami di monomeri di un tipo si innestano su rami di monomeri di un altro tipo;

In *Figura 1.2* queste differenze sono presentate in modo schematico per un copolimero.

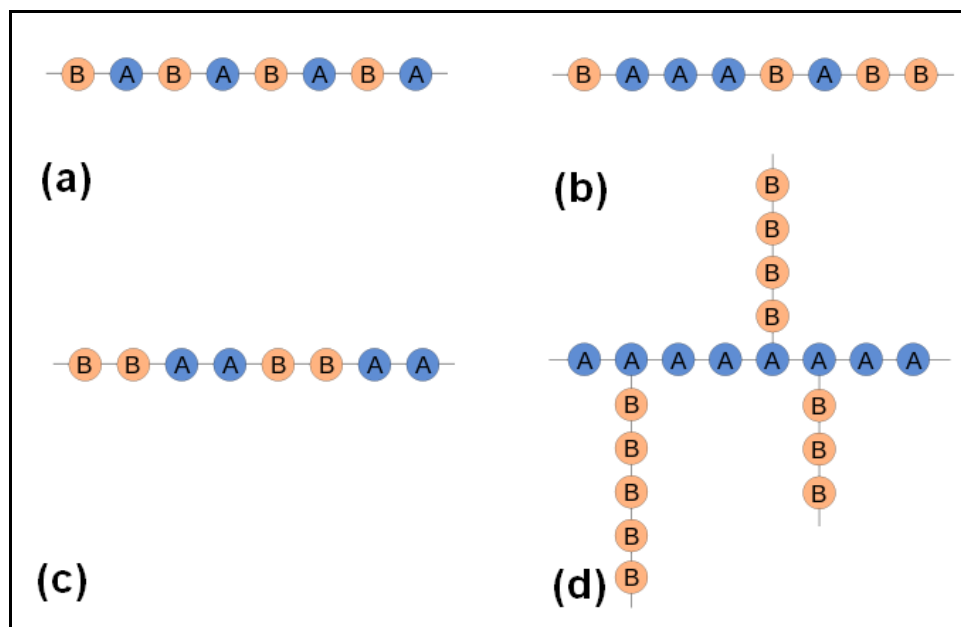


Figura 1.2: Diversi tipi di copolimeri: (a) alternati; (b) random; (c) a blocchi; (d) innestati;

Un altro parametro che caratterizza i polimeri ed in particolare la loro struttura è il grado di cristallinità χ , che esprime la percentuale in peso della sostanza allo stato cristallino:

$$\chi = \frac{M_c}{M_{tot}} \quad (1.2)$$

I polimeri si presentano in generale soltanto parzialmente cristallini, mentre la restante parte si trova allo stato amorfo (*Figura 1.3*). La frazione cristallina essendo caratterizzata da una disposizione ordinata delle macromolecole e quindi da una maggiore densità di impacchettamento è quella che presenta migliori proprietà meccaniche rispetto alle regioni amorse (maggiore rigidità, durezza, resistenza all'attrito, all'usura ed alla corrosione). Da ciò risulta che il valore di χ fornisce un'indicazione qualitativa sulle proprietà macroscopiche del sistema.

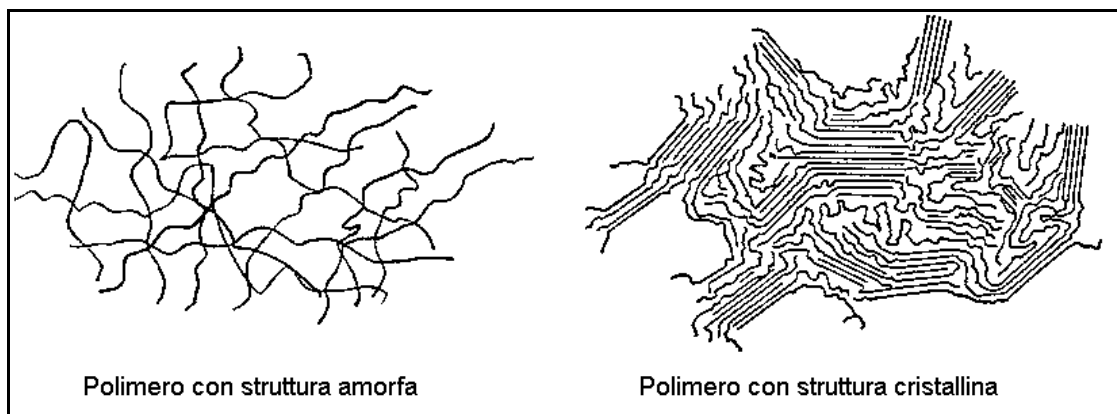


Figura 1.3: Confronto tra la struttura di un polimero amorfo e cristallino

Più in particolare dal punto di vista della loro struttura i polimeri possono classificarsi in ^[1]:

- *Polimeri lineari*: esistono dei legami di van der Waals tra le catene (ad es: nylon, polietilene)
- *Polimeri ramificati* (o branched): sono composti da una catena principale dalla quale si diramano catene secondarie. Essi hanno una minore capacità di impacchettarsi rispetto al caso dei polimeri lineari (quindi essi hanno una minore densità).
- *Polimeri crosslinked*: le catene sono collegate da legami covalenti.
- *Polimeri a network*: tutte le catene sono interconnesse a formare un'unica entità macroscopica.

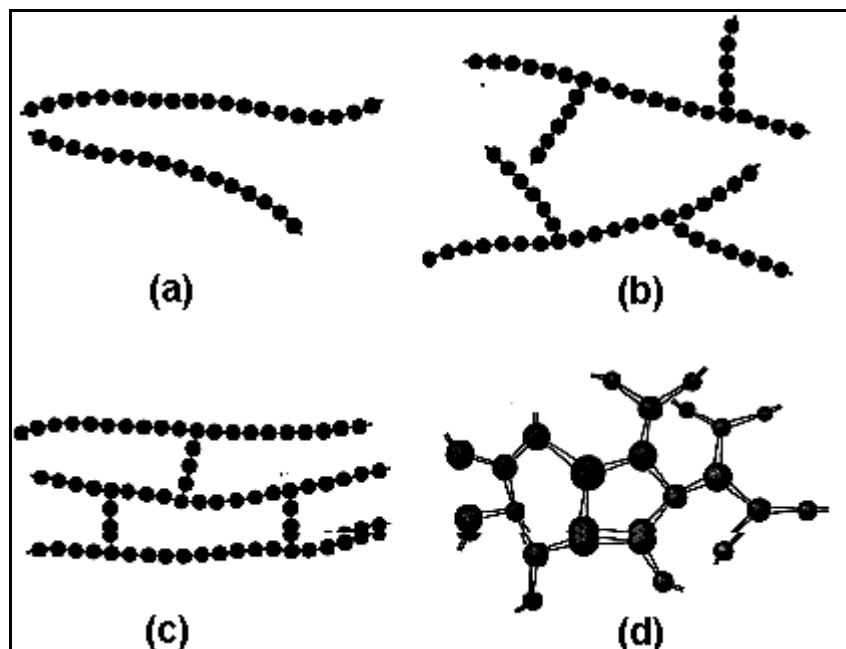


Figura 1.4: Esempi di strutture polimeriche: (a) lineari; (b) ramificate; (c) crosslinked; (d) a network;

La disposizione dei monomeri influisce inoltre anche sull'effetto che la temperatura ha sul campione polimerico. Nei casi in cui le catene polimeriche sono lineari o poco ramificate (quindi poco legate fra loro) un aumento della temperatura è sufficiente per renderle viscosi e quindi facilmente modellabili. Mentre nei casi di monomeri altamente ramificati l'aumento di temperatura determina un'ulteriore aumento delle reticolazioni e quindi in definitiva un aumento della loro rigidità. Nel primo caso si parla di *polimeri termoplastici* (polietilene), nell'altro caso di *polimeri termoindurenti* (resine).

L'importanza dei polimeri è legata al fatto che essi trovano utilizzo in numerosi campi di applicazione, ad esempio in ambito medico dove vengono usati come valvole cardiache, oppure in agricoltura per migliorare le proprietà fisiche del terreno (blocco dell'erosione, aumento della capacità di trattenere l'acqua) e quindi aumentare in definitiva la produttività delle colture. La presenza, quasi pervasiva, dei polimeri in molti campi di applicazione è naturalmente legata al fatto che essi presentano interessanti proprietà chimico-fisiche (*Tabella 1.1*).

Vantaggi:
-ottima processabilità
-resistenza agli agenti chimici e alla corrosione
-buone proprietà isolanti (termiche ed elettriche)
-leggerezza
-disponibilità come materiale trasparente, traslucido o opaco
-disponibilità in una vasta gamma di colori
-competitività economica

Tabella 1.1: Vantaggi principali dei materiali polimerici

1.2 Soluzioni polimeriche

Una soluzione polimerica è una miscela in cui un soluto polimerico è stato disciolto in un solvente^[2]. Più in generale in una miscela polimerica possono essere presenti più componenti polimeriche così come più solventi.

Esistono tutta una serie di fattori che rendono solubile un polimero in un solvente. Alcuni riguardano le caratteristiche, sia fisiche che chimiche, del polimero, altri invece sono legati all'affinità che esso ha con il solvente. Fra le caratteristiche del polimero che influiscono sulla sua solubilità ricordiamo, ad esempio, il suo peso molecolare, il suo grado di cristallinità e di reticolazione. In particolare fissato il solvente e la temperatura, all'aumentare del peso molecolare la solubilità del polimero diminuisce. La stessa dipendenza vale anche per il grado di reticolazione e di cristallinità, in effetti i crosslink tra le catene polimeriche inibendo le interazioni tra le catene stesse e le molecole di solvente, evitano in tal modo che esse possano essere disciolte. Quindi i polimeri amorfi sono tipicamente molto più semplici da dissolvere rispetto ai i polimeri cristallini e semicristallini. Per quanto riguarda invece l'affinità polimero/solvente, anche nel caso delle soluzioni polimeriche vale la regola generale secondo cui il simile scioglie il simile. Così, ad esempio, le macromolecole polari sono solubili in acqua, mentre quelle non polari o debolmente polari (polistirene, polimetilmetacrilato) sono solubili in solventi non polari.

Quindi per un dato polimero ci sono solventi che lo dissolvono meglio di altri, ed altri ancora che non lo dissolvono affatto. I primi sono noti come *good solvents*,

mentre i secondi come *nonsolvents*. Un solvente che abbia invece una qualità intermedia dissolve il polimero soltanto parzialmente.

A causa delle loro dimensioni, della loro conformazione, delle forze attrattive tra le varie catene polimeriche, le molecole di polimero si dissolvono abbastanza lentamente rispetto alle molecole con pesi molecolari più bassi, arrivando ad impiegare per l'intero processo anche diverse settimane. Il processo di dissoluzione può essere schematizzato con la successione di due step (*Figura 1.5*).

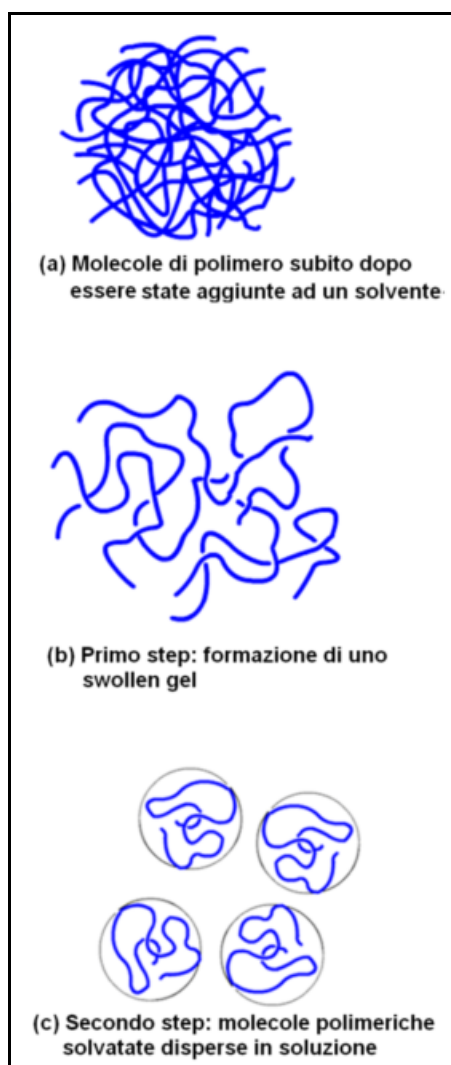


Figura 1.5: Step nel processo di dissoluzione di un polimero

Quando un polimero è immerso in un solvente, alle forze attrattive polimero-polimero si aggiungono le interazioni polimero-solvente. Nel caso in cui queste ultime abbiano un'intensità maggiore le varie catene polimeriche cominciano ad assorbire le molecole di solvente, aumentando di conseguenza il volume della matrice polimerica (*polymer swelling*) e perdendo la loro forma. Questo processo continua fino a quando tutti i segmenti non sono solvatati. Successivamente si ha lo step della dissoluzione vera e propria, ovvero il *break-up* delle macromolecole. In questo secondo step ogni singola catena polimerica solvatata insieme con le molecole di solvente che la circondano forma un volume sferico che le contiene (volume idrodinamico) e che quindi rappresenta a tutti gli effetti il volume di un gomito polimerico in soluzione.

Dal calcolo della variazione dell'energia libera di Gibbs nel processo di miscelamento è possibile stabilire se un dato polimero dissolverà o meno quando sarà immerso in un dato solvente. Quando un polimero puro è miscelato in un solvente puro ad una data temperatura e pressione, l'energia libera di miscelazione è data da:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3)$$

dove ΔH e ΔS sono rispettivamente la variazione di entalpia e di entropia che il sistema subisce nella formazione della miscela e T è la temperatura in corrispondenza della quale avviene la miscelazione. In base ai principi della termodinamica, la dissoluzione avverrà spontaneamente soltanto quando il segno di ΔG è negativo. In altri termini si ha la formazione di una miscela soltanto quando si verifica la seguente disequaglianza:

$$\Delta G_{mix} = G_{12} - (G_1 + G_2) < 0 \quad (1.4)$$

Dove ΔG_{mix} rappresenta l'energia libera della miscela, mentre G_1 e G_2 sono le energie libere dei due componenti puri. Quindi la quantità di interesse nello studio di una soluzione polimerica è la variazione della energia libera di Gibbs nel processo di mescolamento. Nel caso di una soluzione composta da più componenti ΔG_{mix} si esprime come:

$$\Delta G_{mix} \equiv G - \sum n_i G_i^0 \quad (1.5)$$

Dove n_i è il numero di moli del componente i -esimo della soluzione mentre G_i^0 è la funzione di Gibbs molare per il componente i -esimo.

Sono state sviluppate diverse teorie per predire il valore di ΔG_{mix} , fra di esse la teoria di Flory-Huggins è senz'altro una delle più importanti. Questa teoria che utilizza concetti di meccanica statistica si basa sul modello cosiddetto dello "pseudo-reticolo" (*Figura 1.6*). Più precisamente si immagina la soluzione come un reticolo pseudo cristallino, in cui ogni molecola occupa una posizione del reticolo con un certo numero di coordinazione, ovvero con un certo numero di primi vicini. Per affrontare più nei dettagli gli aspetti di questa teoria consideriamo il caso semplice di una soluzione composta da due tipi di molecole A e B aventi forma e dimensioni simili. In base alla relazione (1.3) per conoscere l'energia di Gibbs di mescolamento è necessario calcolarsi l'entropia e l'entalpia di mescolamento.

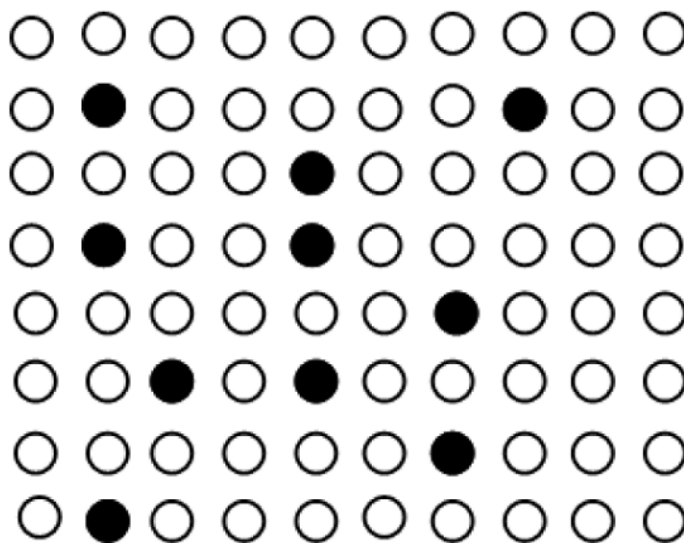


Figura 1.6: Molecole di soluto (nere) posizionate in uno pseudo-reticolo costituito da molecole di solvente

Per il calcolo dell'entropia di mescolamento si utilizza la relazione di Boltzmann:

$$\Delta S_{mix} = k \ln W \quad (1.6)$$

dove k è la costante di Boltzmann e W è il numero dei possibili stati microscopici che il sistema può assumere, ovvero il numero di modi in cui è possibile posizionare N_A molecole del componente A in $N_A + N_B$:

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1.7)$$

Usando l'approssimazione di Stirling e tenendo presente le espressioni della frazione molare:

$$x_i = \frac{N_i}{N_{tot}}, \quad n_i = \frac{N_i}{N_{Avogadro}} \quad (1.8)$$

si ottiene in definitiva:

$$\Delta S_{mix} = -R(n_A \ln x_B + n_B \ln x_A), \quad (1.9)$$

dove R è la costante dei gas.

L'entalpia di mescolamento è definita come:

$$\Delta H_{mix} \equiv N_{AB} \Delta \varepsilon_{AB} \quad (1.10)$$

dove N_{AB} e $\Delta \varepsilon_{AB}$ rappresentano rispettivamente il numero di contatti tra le molecole di tipo A e B , e l'energia di contatto tra le molecole. Si dimostra che la (1.10) può scriversi nella forma:

$$\Delta H_{mix} = n_A x_B N_{Avogadro} z \Delta \varepsilon_{AB} \quad (1.11)$$

Quindi, definendo il *parametro d'interazione* χ_{AB} come:

$$\chi_{AB} \equiv \frac{z \Delta \varepsilon_{AB}}{kT} \quad (1.12)$$

l'espressione finale della energia di Gibbs di miscelamento assume la forma:

$$\Delta G_{mix} = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + n_A x_B \chi_{AB}) \quad (1.13)$$

1.3 Decomposizione spinodale in soluzioni polimeriche

I fenomeni di separazione di fase si presentano in una molteplicità di sistemi della materia condensata, dai metalli ai semiconduttori, dai superconduttori ai liquidi semplici e a quelli complessi. Alla famiglia dei liquidi complessi appartengono i polimeri, oltre ai surfattanti, ai colloidi, alle emulsioni ed ai materiali biologici. Quando si cominciò ad indagare sui fenomeni di separazione di fase nelle soluzioni polimeriche si ritenne inizialmente che il loro comportamento fosse del tutto simile a quello di un qualsiasi altro fluido classico poiché si ipotizzava che il loro carattere viscoelastico, derivante dall'*entanglement* fra le catene polimeriche, influenzasse esclusivamente la cinetica della separazione. In altri termini si riteneva che l'esistenza di tali legami determinasse soltanto la soppressione delle fluttuazioni di concentrazione (*Figura 1.7*), non modificando tuttavia le equazioni descriventi il processo^[3].

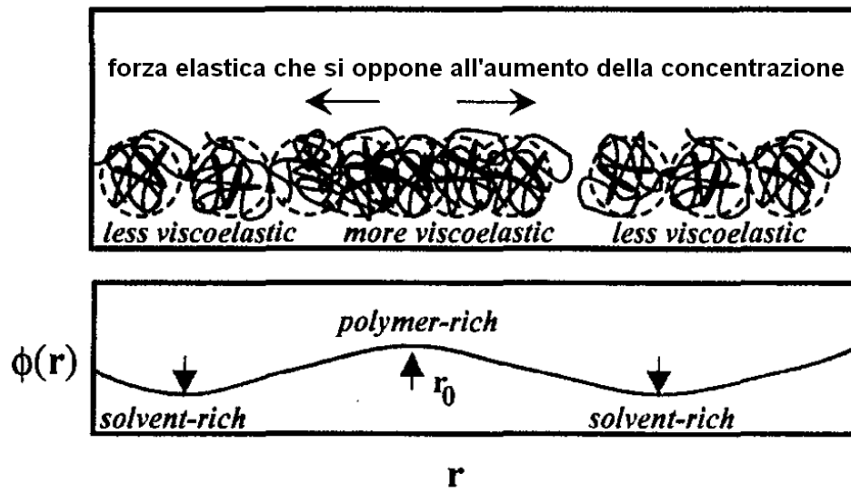


Figura 1.7: Soppressione viscoelastica delle fluttuazioni di concentrazione

Più in particolare in questi primi studi si credeva che la viscoelasticità fosse importante soltanto nelle prime fasi del processo, essendo queste le uniche caratterizzate da un *tempo di separazione* t minore del *tempo viscoelastico* τ_t , indicativo della rottura dei legami tra catene polimeriche (disentanglement), ed inoltre, soltanto su scale spaziali minori del raggio di girazione R_g di una singola catena polimerica. In questa piccola regione spazio-temporale un sistema polimerico, sia esso una miscela o una soluzione, si comporta a tutti gli effetti come un *gel elastico* ed il fenomeno della separazione di fase “vede” la presenza di questi legami, mentre per tempi più lunghi e su distanze maggiori esso si può considerare come un fluido viscoso. Indagini sperimentali più approfondite evidenziarono tuttavia un comportamento non completamente interpretabile con nessuna delle teorie classiche, mettendo così in dubbio, al meno in parte, questa visione dei sistemi polimerici come semplici fluidi viscosi anche per tempi maggiori di τ_t e su distanze maggiori di R_g . Ricordiamo come tutte queste

teorie si basano sull'ipotesi di *universalità dinamica*, ovvero sull'assunzione che le varie componenti di una miscela siano caratterizzate da una stessa dinamica molecolare e che essa sia inoltre molto più rapida della dinamica del processo di separazione. In altri termini questa ipotesi afferma che le uniche grandezze che influiscono sul processo di separazione sono la velocità con cui aumenta l'ampiezza delle fluttuazioni di concentrazione e la loro lunghezza d'onda, espressa dal concetto di *lunghezza di correlazione* ξ . Tutti i dettagli microscopici del sistema sono invece irrilevanti. In particolare nel caso in cui il sistema sia un lega metallica il meccanismo di trasporto che determina la variazione di concentrazione e che quindi, in definitiva, determina la velocità del processo è rappresentato dalla sola diffusione di materia. Nel caso di sistemi fluidi invece oltre alla diffusione interviene anche il flusso di liquidi, quindi la forza spingente, la *driving force* che determina la formazione delle due fasi è, in questo caso, sia di natura diffusiva che di natura idrodinamica.

Ci sono tuttavia casi in cui l'ipotesi di universalità dinamica può essere violata. Ciò accade in particolare per quelle miscele che presentano un'asimmetria nella dinamica delle loro componenti, ovvero che hanno componenti più veloci ed altre più lente. Si parla di tali sistemi come di sistemi *dinamicamente asimmetrici*. Il carattere dinamicamente asimmetrico può essere dovuto o all'eventualità che durante la separazione di fase una delle componenti la miscela subisca un processo di transizione (vetrosa, sol-gel, ecc.) oppure al fatto che le loro molecole abbiano dimensioni notevolmente diverse. Le soluzioni polimeriche, e più in generale tutti i fluidi complessi, sono sistemi caratterizzati da componenti con dimensioni diverse (*Figura 1.8*).

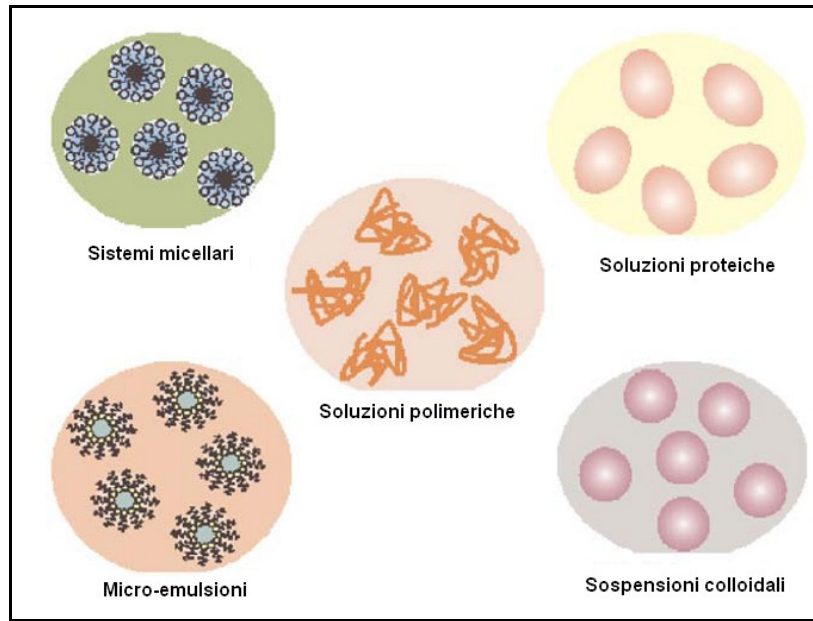


Figura 1.8: Esempi di sistemi dinamicamente asimmetrici

Quindi, per quanto detto, una teoria interpretativa dei fenomeni di separazione di fase per tali sistemi non può prescindere dal non considerare il loro carattere viscoelastico. A tal proposito è stata sviluppata una teoria, nota come *two-fluid model*, nella quale il moto di ciascuna componente viene trattato separatamente. L'idea di base consiste appunto nel considerare sia la velocità del polimero, sia la velocità del solvente. Soltanto in tal modo è infatti possibile interpretare la natura viscoelastica delle catene polimeriche.

Questo modello teorico è stato sviluppato principalmente da Doi e da Onuki ^{[4], [5], [6]}, i quali hanno formulato un'equazione che quantifica l'influenza che il carattere viscoelastico del sistema ha sulla variazione temporale delle fluttuazioni di concentrazione. La forma di questa equazione per una miscela binaria A/B è la seguente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\phi_A(\vec{r}, t) = \Lambda \nabla \cdot [\nabla \mu(\vec{r}, t) - \alpha_{da} \nabla \cdot \vec{\sigma}(\vec{r}, t)] + \zeta(\vec{r}, t) + (\text{termini idrodinamici}) \quad (1.14)$$

In essa α_{da} e $\vec{\sigma}$ rappresentano, rispettivamente, il *parametro di asimmetria dinamica* e lo stress locale del sistema, mentre $\delta\phi_A(\vec{r}, t)$ definito come:

$$\delta\phi_A(\vec{r}, t) \equiv \phi_A(\vec{r}, t) - \phi_{A0} \quad (1.15)$$

rappresenta le fluttuazioni di concentrazione del componente A rispetto al suo valore medio in un intorno della posizione \vec{r} . In particolare il *parametro di asimmetria dinamica* è definito come:

$$\alpha_{da} = \frac{\tau_t^A}{\tau_t^B} \quad (1.16)$$

dove τ_t^A e τ_t^B indicano i tempi reologici caratteristici per la fase A e B rispettivamente. Se $\delta\phi_A(\vec{r}, t)$ è piccolo ed i termini idrodinamici possono essere trascurati, l'equazione (1.14) può essere linearizzata nello spazio delle \vec{q} in modo da ottenere:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\phi(q, t) = \Lambda(q) q^2 (r_0 - C q^2) \delta\phi_A(q, t) - \Lambda(q) \alpha Z(\vec{r}, t) + \zeta(q, t) \quad (1.17)$$

Il primo termine sulla destra è un parametro che esprime gli effetti che le forze idrodinamiche hanno sull'aumento delle fluttuazioni di concentrazione. Quando tale parametro è positivo (in tutti e soli gli stati appartenenti alla *two-phase region*) le fluttuazioni aumentano in ampiezza, mentre quando è negativo (in ogni stato della *one-phase region*) esse decadono. Il secondo termine dell'equazione (1.17) contiene invece lo stress meccanico $Z(\vec{r}, t)$ generato dall'*entanglement* tra le catene polimeriche. Poiché nelle condizioni in cui ci siamo posti (piccoli $\delta\phi_A(\vec{r}, t)$) lo stress può essere espresso come:

$$Z(q, t) = \frac{4\alpha q^2}{3} \int_0^t dt' G(t-t') \frac{\partial}{\partial t'} \delta\phi_A(q, t') \quad (1.18)$$

dove $G(t)$ rappresenta la funzione di rilassamento, sostituendo la (1.18) nella (1.17) otteniamo l'espressione:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\phi_A(q, t) = \Lambda(0) q^2 (r_0 - C q^2) \delta\phi_A(q, t) - \frac{4\Lambda(0) q^2}{3\phi_{AO}^2} \int_0^t dt' G(t-t') \frac{\partial}{\partial t'} \delta\phi_A(q, t') + \zeta(q, t) \quad (1.19)$$

Quando la velocità di rilassamento dello stress è maggiore della velocità di crescita delle fluttuazioni di concentrazione, l'integrale nella equazione (1.19) può essere semplificato in modo tale che il termine $\partial\delta\phi_A(q, t')\partial t'$ sia approssimabile con $\partial\delta\phi_A(q, t)\partial t$ e che quindi esso possa essere posto fuori dall'integrale. In questo caso otteniamo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \phi_A(q, t) = \frac{\Lambda(q)}{1 + \xi_{ve}^2 q^2} \times q^2 (r_0 - Cq^2) \delta \phi_A(q, t) + \zeta(q, t) \quad (1.20)$$

dove ξ_{ve} , nota come *lunghezza viscoelastica*, è definita come:

$$\xi_{ve} \equiv \left[\frac{4}{3} \alpha_a \Lambda(0) \eta_0 \right]^{1/2} \quad (1.21)$$

essendo η_0 la viscosità della soluzione.

Nella equazione (1.20) gli effetti viscoelastici danno luogo ad una soppressione del coefficiente cinetico di Onsager $\Lambda(q)$ secondo il prodotto di ξ_{ve} con q : più grande è il valore di questo prodotto, più grande è la soppressione. Inoltre gli effetti viscoelastici scompaiono quando $q \ll 1/\xi_{ve}$ (ovvero quando $q^2 \xi_{ve}^2 \ll 1$).

Nell'ambito dei sistemi polimerici anche le blend presentano asimmetria dinamica. Tuttavia il loro grado di asimmetria è molto più piccolo rispetto a quello delle soluzioni poiché la differenza di dimensione fra due monomeri è più piccola di quella esistente tra un monomero ed una molecola.

La differente mobilità tra i monomeri e le molecole di solvente comporta poi che queste ultime, più veloci, raggiungano il loro stato di minima energia (quello in cui ciascuna particella cerca di massimizzare il numero di primi vicini della stessa specie) molto più rapidamente della componente polimerica (*Figura 1.9*).

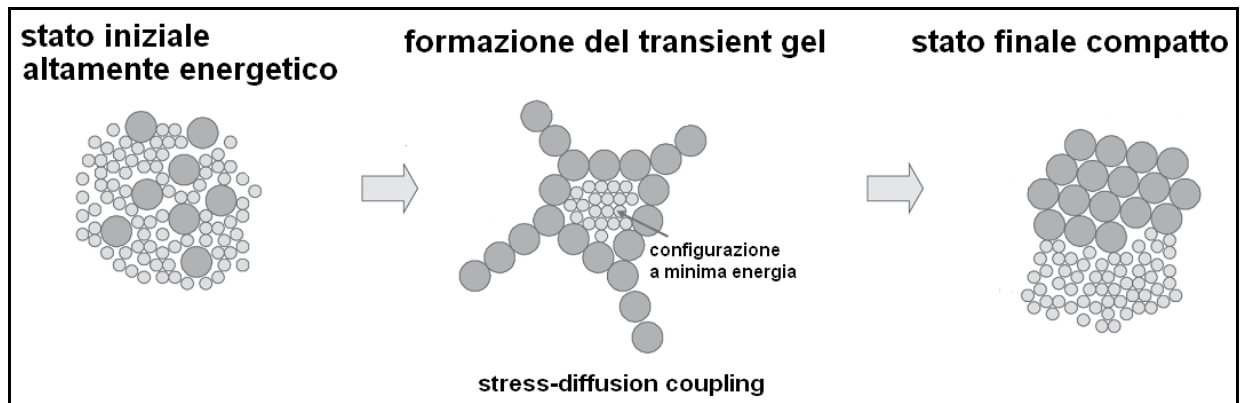


Figura 1.9: Le sfere piccole rappresentano le molecole di solvente, quelle grandi i monomeri

La tendenza a minimizzare l'energia determina inoltre un aumento della concentrazione di polimero in alcune zone spaziali, dove si formano *bundles*, ovvero ammassi polimerici. All'interno di tali zone la distanza tra i monomeri è così piccola che le interazioni attrattive fra le singole catene portano alla formazione di una struttura reticolata, il cosiddetto *transient gel*. Questo network di interazione, formato sempre dalla componente più lenta della miscela, previene l'ulteriore diffusione delle catene polimeriche verso il loro stato di equilibrio. Naturalmente, affinché si possa avere la formazione di una struttura di questo tipo è fondamentale non soltanto che la concentrazione delle catene polimeriche sia sufficientemente alta ma anche che le loro interazioni attrattive siano sufficientemente intense. Questa è la caratteristica più peculiare di una separazione di fase di tipo viscoelastico.

In questa fase si stabilisce quindi un legame tra la capacità del sistema a diffondere e lo stress meccanico che si origina tra i monomeri. Quanto espresso è il concetto dello *stress-diffusion coupling* ^[7].

L'esistenza di questo accoppiamento è però limitata soltanto a quelle fluttuazioni di concentrazione caratterizzate da una velocità di crescita (Γ_γ) maggiore della velocità di rottura dei legami del network polimerico (Γ_e) ed inoltre soltanto a quelle fluttuazioni che avvengono su distanze l minori o confrontabili rispetto alla cosiddetta *lunghezza viscoelastica* ξ_{ve} (Figura 1.10).

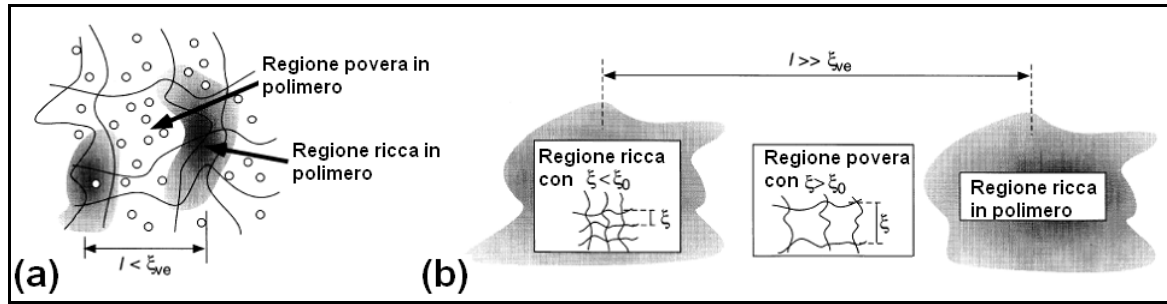


Figura 1.10: *Stress-diffusion coupling*; (a) gli effetti viscoelastici influiscono sulle fluttuazioni di concentrazione; (b) le fluttuazioni di concentrazione decadono per diffusione

Tale lunghezza esprime il range spaziale entro cui l'accoppiamento stress-diffusion è o meno schermato ed è definita come:

$$\xi_{ve} \sim (D_\xi \tau_l)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.22)$$

dove D_ξ è la costante di diffusione, mentre τ_l è il tempo caratteristico del rilassamento. Su distanze maggiori di ξ_{ve} le fluttuazioni di concentrazione decadono per diffusione, mentre su scale minori di ξ_{ve} dominano gli effetti viscoelastici.

Gli effetti viscoelastici, derivanti dal carattere asimmetrico del sistema, sono tanto più importanti quanto più il quench è profondo. Ciò è evidente sostituendo, nella definizione (1.16) di *parametro di asimmetria dinamica*, l'espressione esplicita dei tempi reologici τ_i^K delle diverse componenti la miscela ($K = A, B$ nel caso di una miscela binaria). In tal modo si ricava la seguente espressione:

$$\alpha_{da} \sim N\chi, \quad (1.23)$$

dove N è il grado di polimerizzazione, mentre χ indica la profondità del quench. Ciò giustifica la presenza all'interno della *two-phase region* del diagramma di stato di questi sistemi (*Figura 1.11*), in corrispondenza di temperature molto distanti dalla temperatura binodale (*deep quench*), di una linea, nota come *dynamic symmetry line* (DSL), che tiene conto del loro carattere asimmetrico. Questa linea si aggiunge a quella solita indicativa invece della composizione (*static symmetry line* – SSL). Più propriamente bisognerebbe parlare di regioni a simmetria statica o dinamica come di quelle zone del diagramma di stato i cui punti sono, rispettivamente, in condizioni di simmetria statica o dinamica

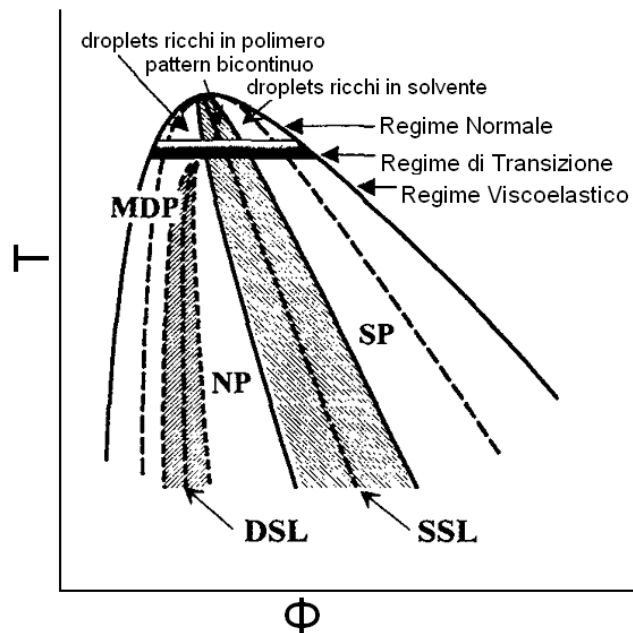


Figura 1.11: Schema di diagramma di stato che tiene conto degli effetti dinamici

Queste due linee di simmetria individuano, all'interno della regione instabile, quella in cui il processo di smiscelazione avviene per decomposizione spinodale, tre diverse zone ^{[8]. [9]}. Uno studio sistematico ha evidenziato come, a ciascuna di queste zone, corrisponda un diverso pattern di evoluzione delle fasi.

Un primo tipo di evoluzione accomuna tutti quegli stati alla sinistra della DSL. In tale regione la fase ricca in polimero (componente minoritario) si sviluppa nella forma di *droplets* che, muovendosi per moto browniano, collidono fra loro.

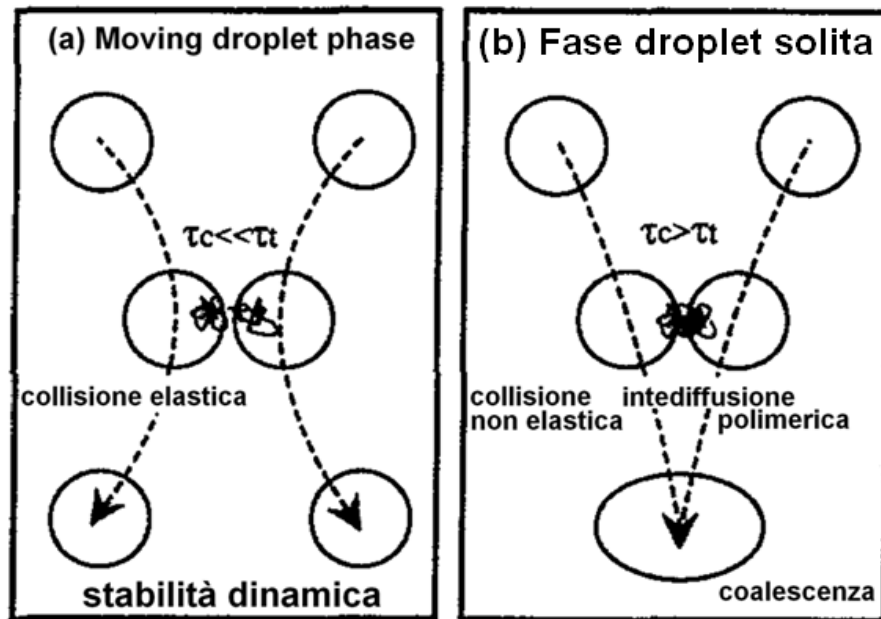


Figura 1.12: (a) Assenza di coalescenza tra i *droplets* polimerici nella regione MDP; (b) tipico meccanismo di coalescenza tra *droplets*

Tuttavia poiché in questa zona del diagramma temperatura – concentrazione il tempo reologico della fase polimerica τ_t è maggiore del tempo di collisione (o di contatto) τ_c fra i *droplets*, durante la collisione le particelle non coalescono (Figura 1.12). Questo è il motivo per cui ci si riferisce a questa regione come a *moving droplet phase* (MDP).

Un secondo tipo di evoluzione si presenta invece quando lo stato in cui avviene la smiscelazione è compreso tra le linee di simmetria DSL ed SSL (Figura 1.13).

In questa regione, nota come *networklike pattern* (NP), l'evoluzione del pattern prevede la presenza di un periodo iniziale di incubazione (*frozen period*) in cui non si ha la formazione di alcuna struttura all'interno del sistema. Soltanto successivamente si ha la formazione di *droplets* ricchi nella fase solvente che aumentando di dimensioni comprimono la matrice ricca nella fase polimerica.

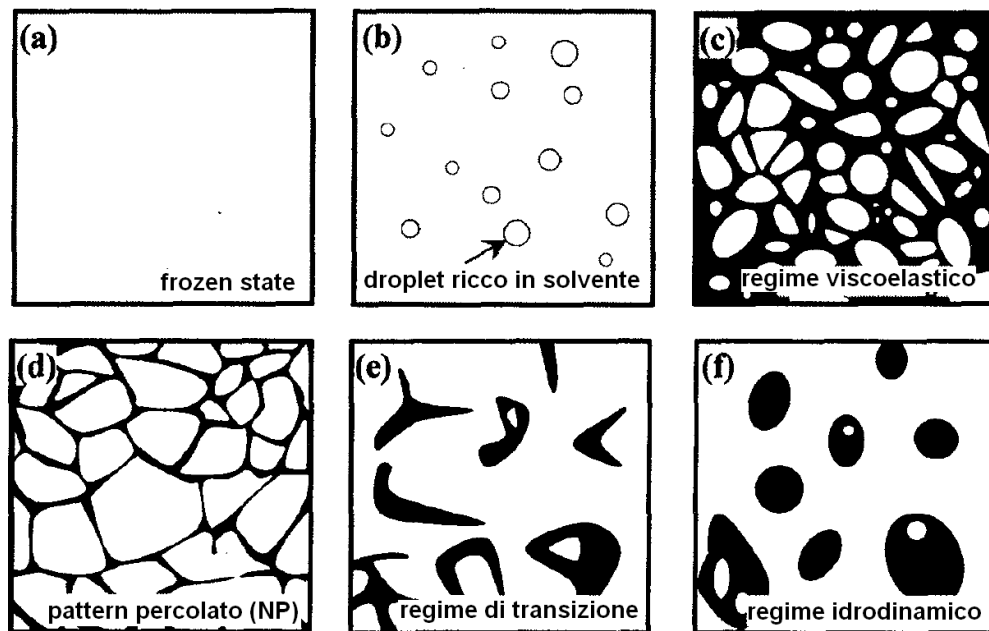


Figura 1.13: Pattern evolution nella regione NP

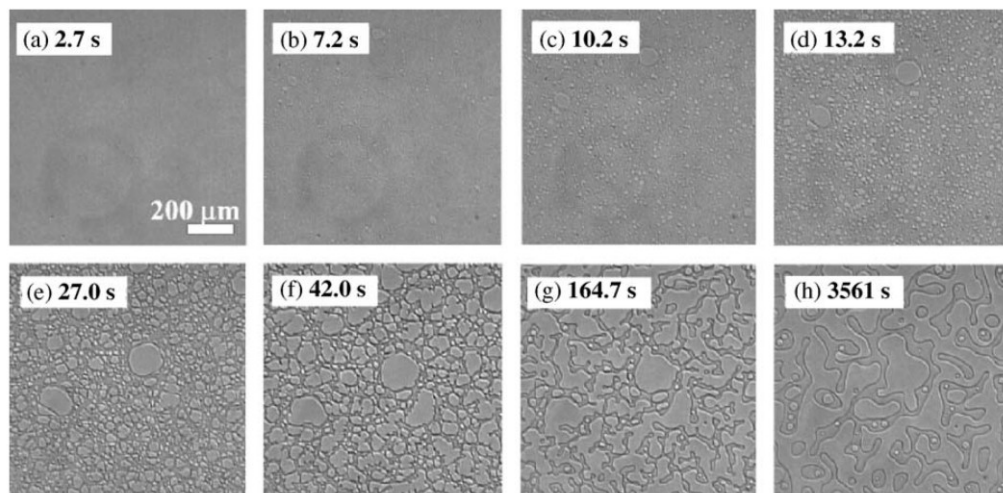


Figura 1.14: Evidenza della rottura della struttura polimerica percolata

I gradi di libertà interni di ciascuna catena polimerica permettono loro di sopportare tale stress meccanico. Tuttavia quando le forze che garantiscono l'*entanglement* rilassano, la struttura diventa instabile ed i suoi rami più sottili possono rompersi sotto l'azione della pressione capillare (Figura 1.15).

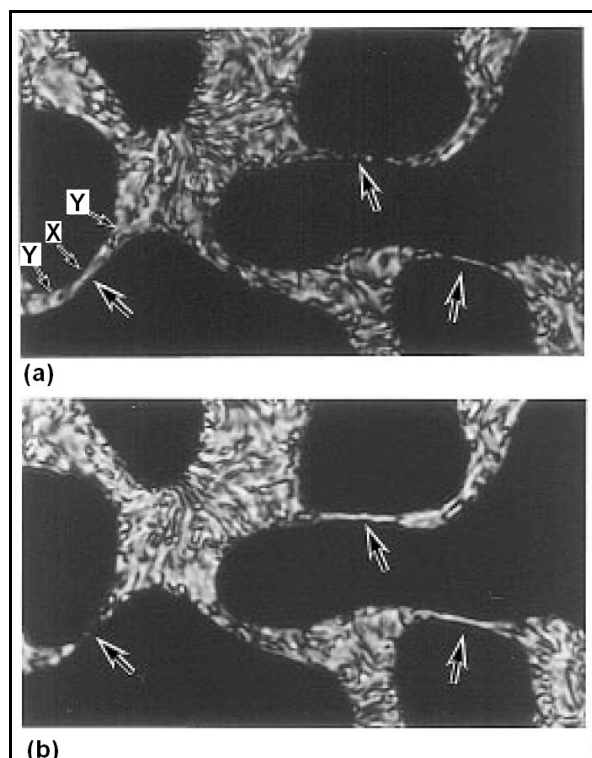


Figura 1.15: (a) Per l'instabilità capillare la pressione sui tratti Y è minore rispetto a quella sul tratto X; (b) rottura tratto sottile

I frammenti che così si formano cercano di ridurre la superficie di contatto (ovvero la tensione superficiale) tra le fasi e quindi modificano la loro forma che da frastagliata diventa sempre più arrotondata (*Figura 1.16*). La fase di rottura della struttura reticolata e la successiva formazione di *droplets* polimerici prende il nome di *phase inversion*.

Infine nella regione alla destra della linea SSL la evoluzione è nota con l'acronimo di SP (*spongelike region*). Così come accade nella regione MPD anche in questo caso la fase ricca in solvente evolve con la formazione di *droplets* le cui dimensioni aumentano nel tempo ed anche in questo caso non si ha coagulazione browniana di tali sfere.

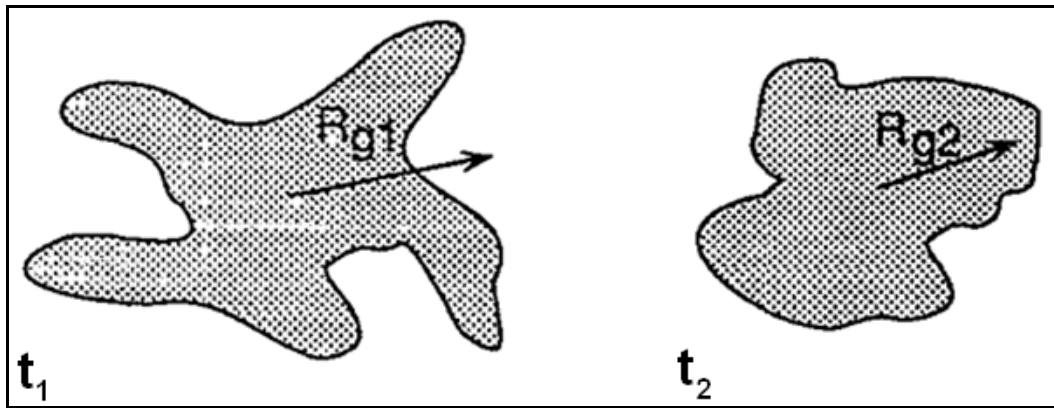


Figura 1.16: L'azione idrodinamica riduce la tensione superficiale tra le fasi rendendo i frammenti "smooth" ($t_1 < t_2$)

Tuttavia il motivo non è da ricercarsi nella disuguaglianza $\tau_c \ll \tau_i$ ma al fatto che la densità polimerica è tale da non permettere il moto diffusivo delle sfere.

Capitolo II

Static Light Scattering

2.1 Tecniche di scattering a basso angolo

Le tecniche di scattering a basso angolo (*small angle scattering* – SAS) sfruttano il fenomeno fisico dello scattering (in italiano, diffusione) per ottenere informazioni sulle strutture interne ai campioni da analizzare.

La loro importanza deriva dalla loro versatilità, ovvero dalla possibilità di poter essere sfruttate nell'analisi di un gran numero di sistemi della *soft matter*, ad esempio, solidi cristallini oppure sistemi composti da particelle (polimeri, macromolecole, proteine, ecc.) in sospensione in un fluido che funge da supporto.

In ciascuna delle tre tecniche appartenenti a questa famiglia, un fascio di radiazione elettromagnetica, ben collimato e monocromatico, viene inviato sul campione e, nell'attraversarlo, i fotoni che lo compongono interagiscono con la materia venendo deflessi dalla loro direzione di propagazione iniziale. Dalla distribuzione angolare della radiazione scatterata, ovvero dall'analisi dei cosiddetti *scattering pattern*, si ricavano informazioni sulle strutture interne al campione.

I range di applicabilità di tali tecniche, ovvero gli ordini di grandezza che esse possono analizzare sono, in molti casi, complementari (*Figura 2.1*).

Tuttavia affinché il passaggio di un fascio fotonico attraverso il campione determini il fenomeno dello scattering è fondamentale che il campione stesso presenti al suo interno delle disomogeneità nel valore della costante dielettrica. L'origine di queste disomogeneità dipende dal tipo di campione in esame. Così, ad esempio, nel caso di sistemi liquidi esse sono legate a fluttuazioni di concentrazione oppure alla presenza di strutture in sospensione (*droplets*), mentre in sistemi solidi sono legate piuttosto alla presenza all'interno del campione di difetti strutturali o di cristalli. Genericamente ci si riferisce a tali disomogeneità con il nome di *centri di scattering* (o *scatterers*).

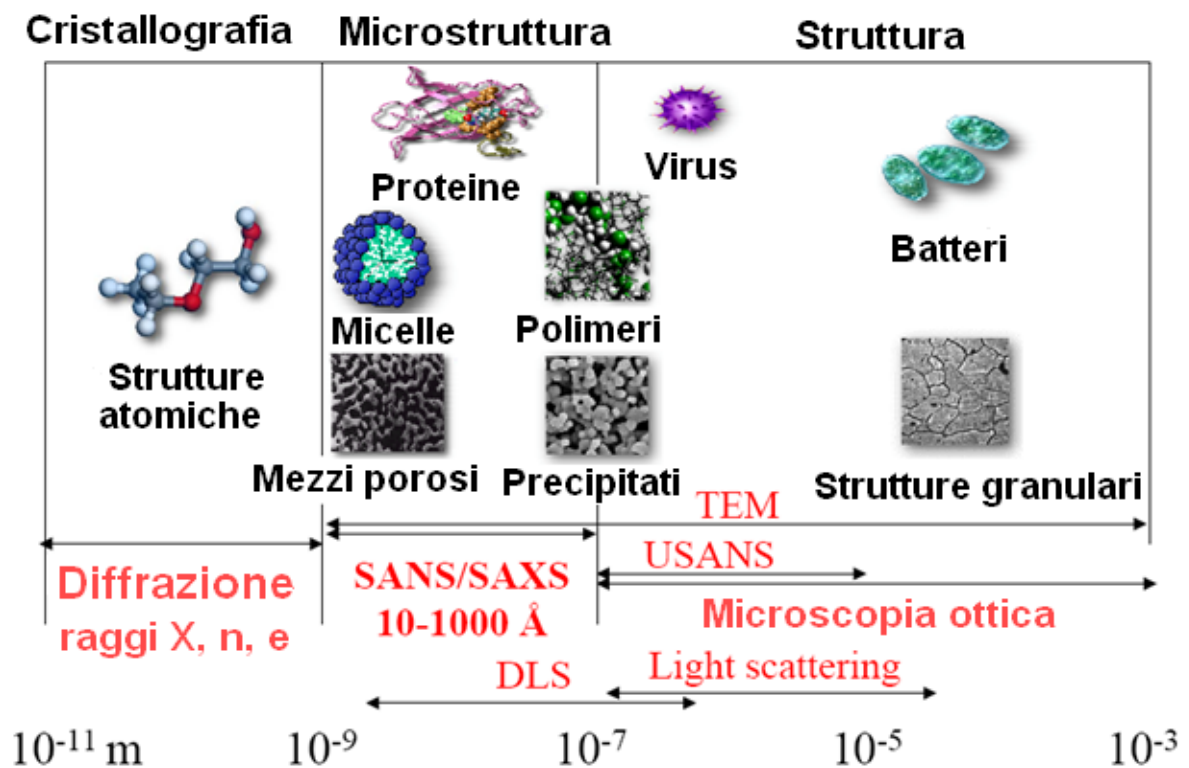


Figura 2.1: Range di applicabilità delle tecniche SAS e confronto con altre tecniche

La possibilità di sfruttare le tecniche SAS per ottenere informazioni sulla struttura interna è però limitata soltanto a quei sistemi per i quali tali disomogeneità abbiano dimensioni paragonabili a quelle della lunghezza d'onda utilizzata. In tutti questi casi la deflessione è sempre compresa in un angolo tra 0.1° e 10° e ciò spiega perché ci si riferisca ad esse come a tecniche *small-angle*. In particolare si parla di *small-angle light scattering* (SALS) nel caso in cui la lunghezza d'onda λ della radiazione incidente sia compresa nel range di valori dello spettro visibile $[400-700] \text{ nm}$, mentre per lunghezze d'onda corrispondenti ai raggi X, $[10^{-2}-10] \text{ nm}$, la tecnica prende il nome di *small-angle X-ray scattering* (SAXS). Naturalmente l'ordine di grandezza della lunghezza d'onda utilizzata determina la risoluzione della tecnica di indagine, essendo esse legate da una relazione di proporzionalità diretta. Quindi tanto più piccolo è il valore di λ , tanto migliore è la risoluzione. Ciò significa che per studiare strutture con dimensioni caratteristiche di qualche nanometro bisognerà necessariamente utilizzare la tecnica a raggi X, oppure quella nota con l'acronimo di SANS (*small-angle neutron scattering*). Quest'ultima, piuttosto che un fascio fotonico, utilizza un fascio di neutroni termici ($E \sim \text{meV}$) ai quali è quindi associata una lunghezza d'onda di de Broglie ($\lambda_{\text{dB}} \equiv h/mv \sim 2\text{\AA}$) dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche.

In particolare affinché da un'analisi degli *scattering pattern* sia possibile ricavare informazioni sulle strutture interne è necessario che l'energia con la quale i fotoni (o i neutroni) incidono sul campione sia sufficientemente bassa da evitare, nel processo di interazione, effetti anelastici (ad esempio, l'eccitazione atomica). Quindi in tutte queste tecniche ci si limita a scattering di tipo elastico per i quali,

nel passaggio attraverso il campione, il fascio modifica esclusivamente la sua direzione di propagazione ma non la sua energia. Quindi le informazioni fisiche sono ricavabili analizzando il modo in cui avviene la modifica della direzione di propagazione. Questo spiega perché è fondamentale che il fascio incidente debba essere ben collimato e monocromatico e perché quindi, in un tipico setup di un esperimento SAS, si utilizzino monocromatori (per selezionare un'unica lunghezza d'onda), e filtri spaziali (per selezionare un'unica direzione di propagazione) (*Figura 2.2*).

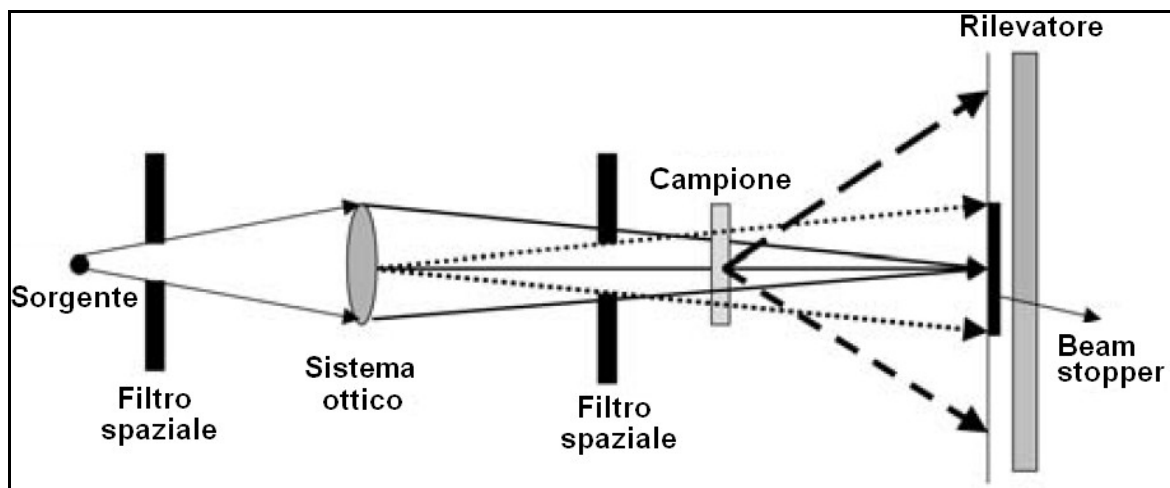


Figura 2.2: Rappresentazione schematica del setup utilizzato in un esperimento SAS

I meccanismi di interazione con la materia sono diversi a seconda che si utilizzino fotoni o neutroni. In effetti mentre i primi, meno massivi, vengono deflessi dalla nuvola elettronica che circonda ogni atomo, i neutroni, più pesanti, riescono invece a penetrare più in profondità ed interagiscono, tramite forze

nucleari, con i loro nuclei. Per tale motivo in quest'ultimo caso si parla anche di scattering nucleare.

Tutto ciò si traduce nel fatto che mentre le informazioni che si ottengono con la tecnica SANS sono relative alla struttura interna agli atomi, quelle ricavate dallo scattering a raggi X o a luce visibile sono indicative invece della loro disposizione all'interno del campione.

Un utilizzo che si fa della tecnica a neutroni riguarda l'identificazione di isotopi, i quali, pur rappresentando uno stesso elemento chimico, sono caratterizzati da diverse forze nucleari e quindi scatterano diversamente i neutroni. Una possibile applicazione della tecnica a raggi X permette di determinare la struttura della cella elementare in solidi cristallini. I solidi cristallini sono schematizzabili come un insieme di piani atomici fra loro paralleli. Dall'osservazione della variazione angolare dell'intensità scatterata è evidente come, a determinati valori degli angoli di scattering, vi siano dei picchi di intensità. In corrispondenza di questi picchi l'intensità scatterata è massima (*Figura 2.3*).

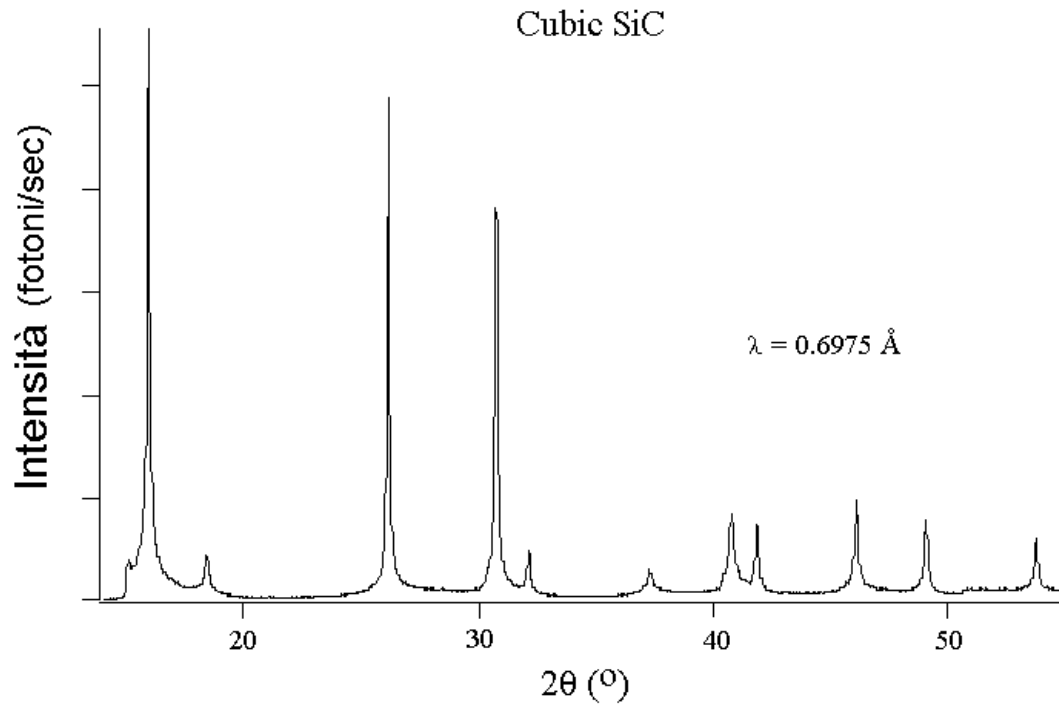


Figura 2.3: Picchi di scattering ottenuti da un'analisi SAXS di un campione di carburo di silicio (SiC)

La presenza di tali picchi è interpretata come interferenza costruttiva della radiazione scatterata dai vari piani cristallografici. Matematicamente la condizione per avere interferenza costruttiva è espressa dalla famosa legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d è la spaziatura tra i piani atomici nel reticolo ed infine θ rappresenta l'angolo di scattering compreso tra il raggio incidente ed i piani atomici (*Figura 2.4*).

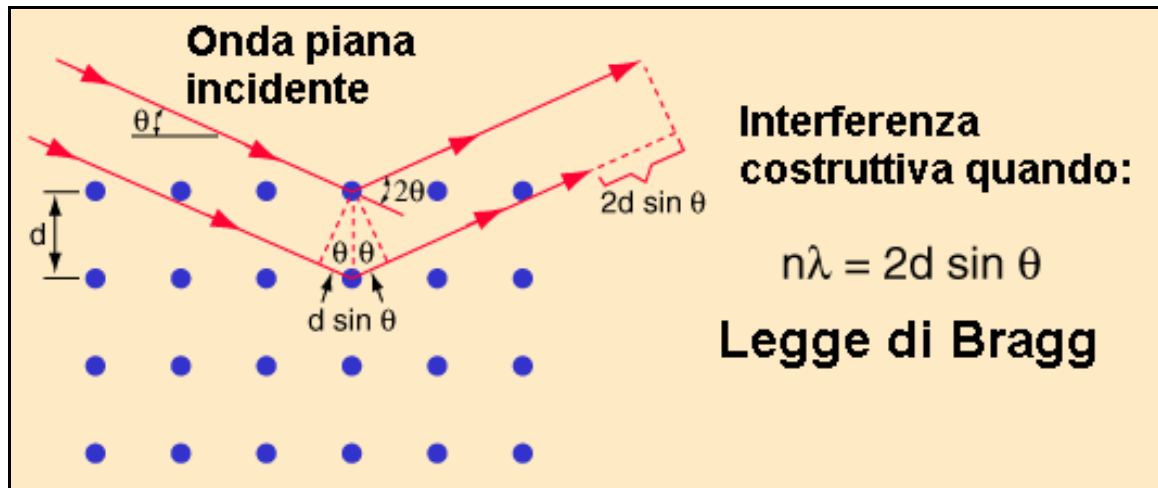


Figura 2.4: Legge di Bragg

La condizione di Bragg è soddisfatta quando la differenza del cammino ottico tra la radiazione scatterata da due piani adiacenti ($2d \sin \theta$) è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$).

Se il processo di interazione neutrone-nucleo è regolato dalle semplici leggi della dinamica dell'urto, il meccanismo di interazione elettrone-fotone è molto più complesso e per poter essere interpretato presuppone concetti di elettromagnetismo. Nell'interpretare quest'ultimo meccanismo ipotizziamo che l'onda elettromagnetica incidente sia caratterizzata da un valore della frequenza pari a ν_0 e che il campo elettrico ad essa associato oscilli lungo la direzione individuata dall'asse z , ovvero la radiazione è polarizzata lungo quest'asse:

$$E_z = E_0 \cos\left(\frac{2\pi c t}{\lambda}\right), \quad (2.2)$$

dove E_0 è l'ampiezza del campo elettrico, c è la velocità della luce e λ è la lunghezza d'onda (*Figura 2.5*).

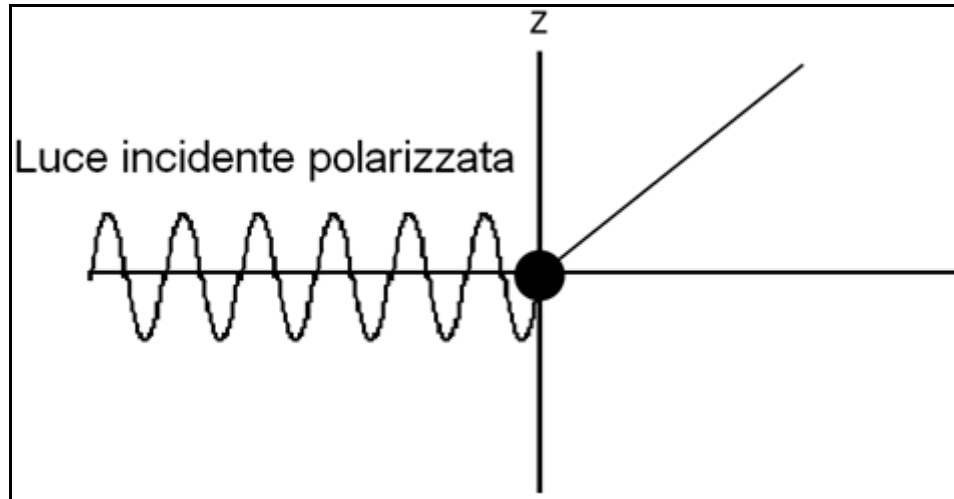


Figura 2.5: Campo elettrico polarizzato lungo l'asse z

Quando questa onda attraversa il sistema “scatterante” essa interagisce con gli atomi costituenti il sistema stesso, modificando il moto dei suoi elettroni più esterni, i quali sono forzati ad oscillare lungo la direzione del campo elettrico con la stessa frequenza. In altri termini l'interazione fotone-materia induce, all'interno dell'atomo un momento di dipolo proporzionale al campo elettrico:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.3)$$

La costante di proporzionalità esprime la capacità del mezzo a polarizzarsi, ed è per questo detta polarizzabilità. Maggiore è il suo valore, maggiore è l'intensità del momento di dipolo indotto. Questo momento, comportandosi come una

sorgente di radiazione e.m., emette a sua volta radiazione, cioè fotoni, in tutte le direzioni (*Figura 2.6*).

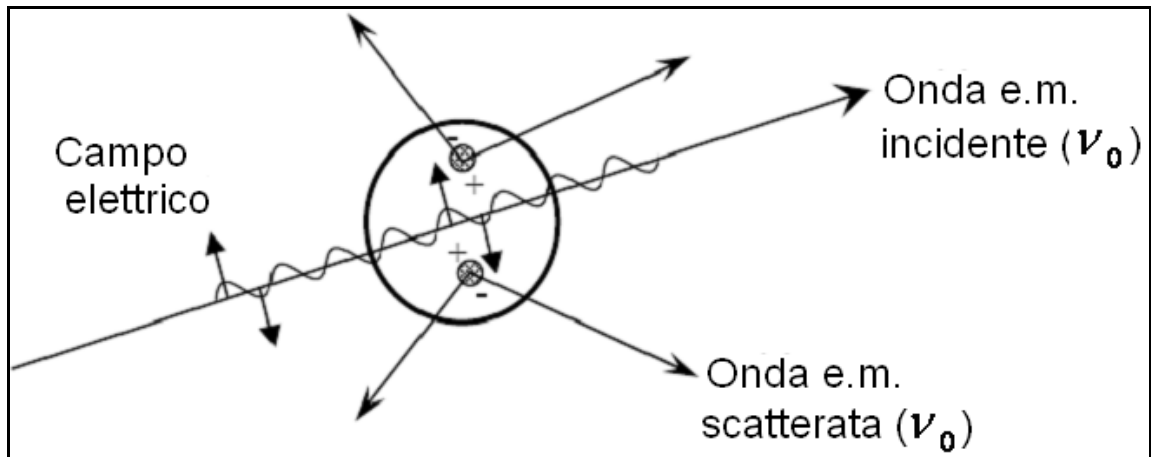


Figura 2.6: Interazione fotone-elettrone

Poiché nelle tecniche SAS lo scattering è di tipo elastico, la totalità della radiazione riemessa ha la stessa frequenza della radiazione incidente, visto il legame che esiste tra l'energia e la frequenza dei fotoni:

$$E_{ph} = h\nu, \quad (2.4)$$

con h costante di Planck. Quindi considerare il processo di interazione elettrone-fotone come la semplice deflessione nella direzione di propagazione dei fotoni in seguito all'urto con la nuvola elettronica è una visione troppo semplicistica. Ricaviamo adesso l'espressione che il campo elettrico scatterato ha lungo una

certa direzione, ad esempio quella individuata dall'angolo di scattering θ_z (Figura 2.7).

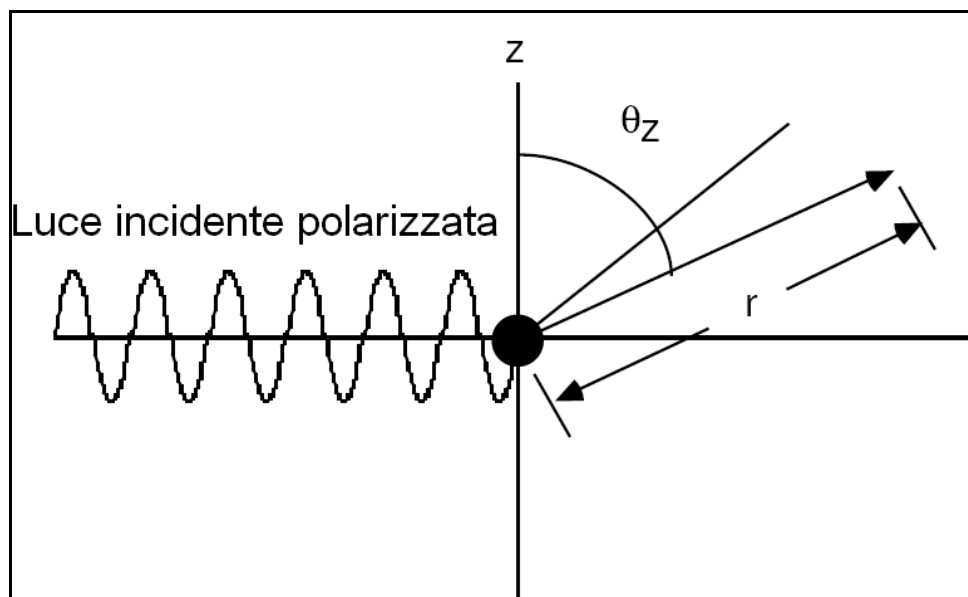


Figura 2.7: Campo elettrico scatterato lungo la direzione θ_z

Essendo il campo elettrico proporzionale all'accelerazione degli elettroni polarizzati $(1/c^2)(d^2p/dt^2)$ e decadendo come $1/r$, esso può essere espresso come:

$$E_s = \frac{1}{r} \frac{1}{c^2} \frac{d^2p}{dt^2}; \quad (2.5)$$

Dalla definizione (2.3) di dipolo indotto si ricava la seguente espressione:

$$E_s = -\frac{1}{c^2} \alpha E_0 \frac{4\pi^2 c^2}{r \lambda^2} \sin \theta_z \cos\left(\frac{2\pi c t}{\lambda}\right); \quad (2.6)$$

Il $\sin\theta_z$ tiene conto della proiezione del momento di dipolo lungo la direzione considerata. Elevando al quadrato la (2.6) otteniamo l'intensità della radiazione scatterata lungo la stessa direzione, $I_{s,\theta}$:

$$I_{s,\theta} = \alpha^2 I_{0z} \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda^4} \sin^2 \theta_z; \quad (2.7)$$

Nel caso in cui la luce incidente sia invece non polarizzata (*Figura 2.8*) questa'ultima espressione assume la seguente forma:

$$I_{s,\theta} = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta_z) \quad (2.8)$$

dove I_0 è l'intensità dell'onda non polarizzata:

$$I_0 = \frac{1}{2} I_{0,z} + \frac{1}{2} I_{0,y} \quad (2.9)$$

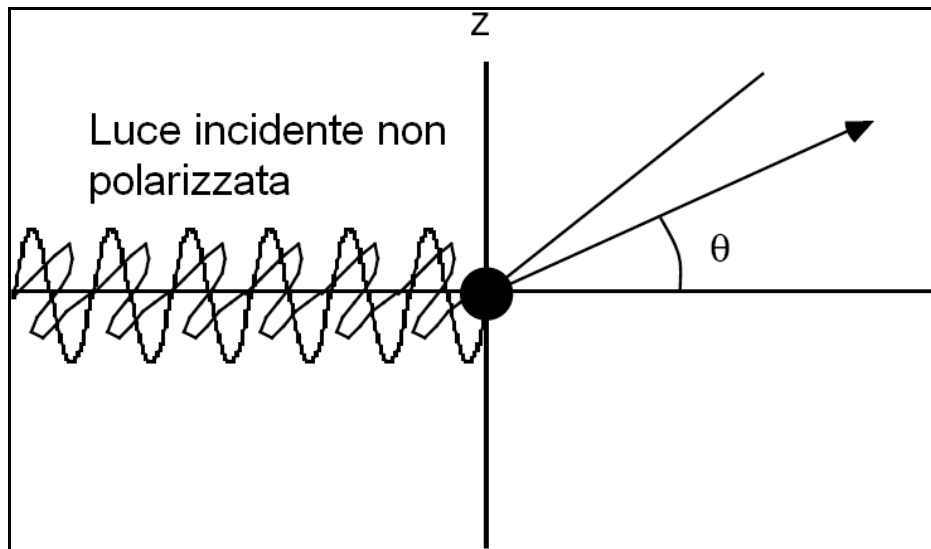


Figura 2.8: Campo elettrico non polarizzato

L'espressione (2.7) (o, equivalentemente, la (2.8)) è il risultato principale della teoria di Rayleigh dello scattering. Questa teoria rappresenta il primo esempio di teoria interpretativa dei fenomeni di interazione radiazione-materia. La sua validità è però limitata soltanto a quei casi in cui sussiste la relazione:

$$d < \lambda/40, \quad (2.10)$$

ovvero essa è applicabile soltanto quando la dimensione caratteristica d dei centri di scattering è molto più piccola della lunghezza d'onda della radiazione incidente. In altri termini quando il campo elettrico all'interno della particella può essere considerato uniforme. Quindi, ad esempio, nel caso si utilizzi luce visibile verde il valore di d dev'essere inferiore almeno a 500 nm , il che significa che la teoria di Rayleigh non è applicabile a molti sistemi polimerici. Una delle ipotesi

che limitano la validità di questa teoria è quella di considerare i centri di scattering indipendenti l'uno dall'altro, ovvero lo scattering di una particella non è influenzato dallo scattering di nessun'altra particella. In effetti quest'ipotesi non è più valida se le dimensioni d sono sufficientemente grandi da soddisfare la relazione $d \approx \lambda/10$. In questi casi infatti nel calcolo della intensità scatterata non è più possibile trascurare il contributo dovuto alla forma delle particelle (scattering intraparticellare) e quello legato alla loro disposizione all'interno del sistema (scattering interparticellare).

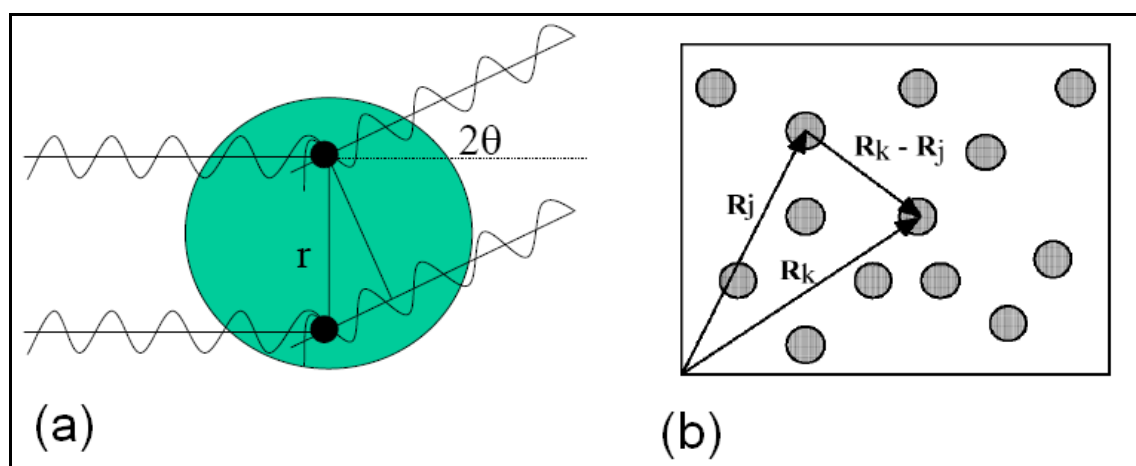


Figura 2.9: (a) scattering intraparticellare ; (b) scattering interparticellare

In altri termini l'intensità scatterata può essere espressa come:

$$I(\theta) \propto P(\theta)S(\theta), \quad (2.11)$$

dove $P(\theta)$, fattore di forma, fornisce indicazioni sulla forma e dimensione di ogni singola particella, mentre $S(\theta)$, fattore di struttura, da indicazioni sulla

correlazione tra di esse. Tali correzioni sono note come correzioni di Debye-Gans e quindi in questo regime si parla più propriamente di teoria di Rayleigh-Debye-Gans.

Per tutti quei fenomeni di scattering che avvengono invece in seguito all'interazione di una radiazione elettromagnetica con un centro di scattering per cui $d \approx \lambda$ anche la teoria di Rayleigh-Debye-Gans diventa inapplicabile. In questi casi è stata sviluppata la teoria di Mie. Tale teoria, essendo una generalizzazione della teoria di Rayleigh (alla quale si riduce nel limite di piccole particelle), si basa anch'essa sulle equazioni di Maxwell dell'elettromagnetismo.

Le ipotesi di partenza sono le seguenti:

- *scatterers* sferici;
- *scatterers* omogenei (caratterizzati da un unico indice di rifrazione);
- mezzo disperdente omogeneo;
- scattering multiplo trascurabile (sospensioni molto diluite);

Quindi la teoria di Mie fornisce una soluzione rigorosa al problema dello scattering della luce da parte di particelle sferiche omogenee immerse in un mezzo omogeneo. In particolare il considerare *scatterers* con dimensioni prossime a quella della lunghezza d'onda incidente comporta che la radiazione possa essere in parte assorbita, ovvero:

$$I_{inc} = I_{sc} + I_{ass} \quad (2.12)$$

Grazie alla simmetria sferica del problema è possibile esprimere l'intensità scatterata come somma di una serie infinita di armoniche sferiche i_1 e i_2 :

$$\begin{cases} I_\phi = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \sin^2 \phi \\ I_\theta = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2 \cos^2 \phi \end{cases} ; \quad (2.13)$$

con

$$\begin{cases} i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)] \right|^2 \\ i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)] \right|^2 \end{cases} \quad (2.14)$$

Nella formula (2.13) I_ϕ ed I_θ rappresentano la componente della intensità scatterata rispettivamente nel piano di scattering e in quello ad esso ortogonale.

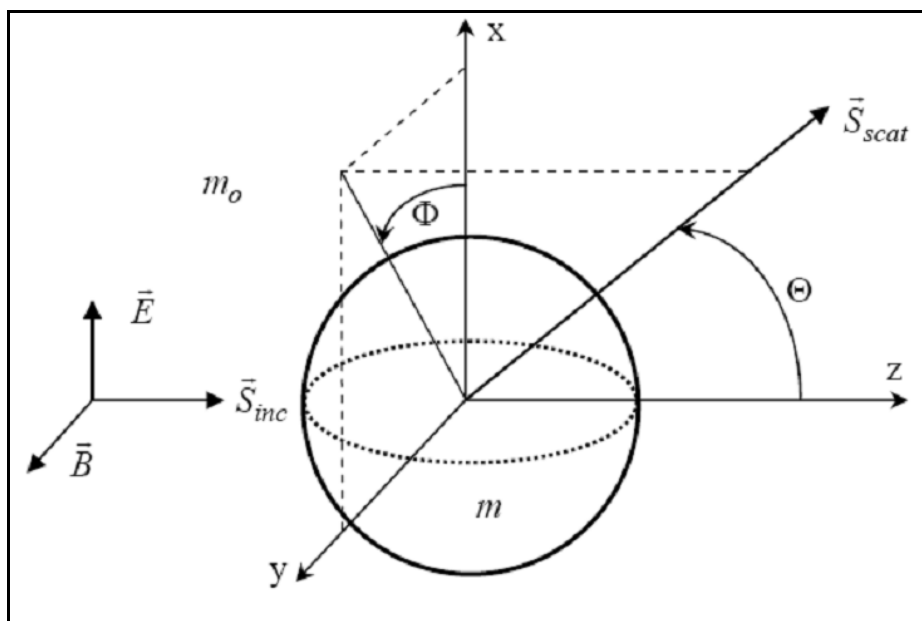


Figura 2.10: Coordinate sferiche nello scattering di Mie

A loro volta le funzioni π_n e τ_n possono essere espresse in termini dei polinomi di Legendre:

$$\begin{cases} \pi_n(\cos\theta) = \frac{P_n^{(1)}(\cos\theta)}{\sin\theta} \\ \tau_n(\cos\theta) = \frac{dP_n^{(1)}(\cos\theta)}{d\theta} \end{cases} \quad (2.15)$$

I coefficienti degli sviluppi in serie sono definiti invece come rapporto delle funzioni di Riccati–Bessel ψ e ξ :

$$\begin{cases} a_n = \frac{\psi_n(\alpha)\psi'_n(m\alpha) - m\psi_n(m\alpha)\psi'_n(\alpha)}{\xi(\alpha)\psi'_n(m\alpha) - m\psi_n(m\alpha)\xi'_n(\alpha)} \\ b_n = \frac{m\psi_n(\alpha)\psi'_n(m\alpha) - \psi_n(m\alpha)\psi'_n(\alpha)}{m\xi(\alpha)\psi'_n(m\alpha) - \psi_n(m\alpha)\xi'_n(\alpha)} \end{cases} \quad (2.16)$$

dove α è un parametro adimensionale della dimensione definito come dal rapporto:

$$\alpha = \frac{2\pi am_0}{\lambda_0} \quad (2.17)$$

Tenuto conto del fatto che la sezione d'urto differenziale $d\sigma_{sc}/d\Omega$ ($d\Omega$ angolo solido) è legata alle armoniche sferiche dalla relazione:

$$\frac{d\sigma_{sc}}{d\Omega} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} (i_1 + i_2), \quad (2.18)$$

per le sezioni d'urto di scattering e di assorbimento si ricavano, in definitiva, le seguenti espressioni:

$$\sigma_{ass} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (2.19)$$

e

$$\sigma_{sc} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.20)$$

Poiché i valori di a_n e b_n diventano rapidamente piccoli all'aumentare di n , risulta che, nel limite di grandi lunghezze d'onda, soltanto il primo addendo dev'essere considerato. In questo limite valgono le espressioni approssimate:

$$a_1 = -\frac{b_1}{2} \approx -\frac{2i}{3}(kd)^3 \quad (2.21)$$

e quindi si trova che la sezione trasversale di scattering totale è espressa come:

$$\sigma_{sc} = \frac{10\pi}{3} d^2 (kd)^4 \quad (2.22)$$

Questo è il risultato principale ottenuto da Mie. Si nota come lo scattering ritorna prevalentemente all'indietro, ovvero il vettore d'onda di trasferimento ha la stessa direzione rispetto a quello incidente ma verso opposto ed è inoltre indipendente dallo stato di polarizzazione della radiazione incidente.

Infine quando le dimensioni delle particelle scatteranti sono maggiori della lunghezza d'onda della radiazione su di esse incidenti, il processo di scattering è approssimato dalla interazione di un'onda piana con la sezione trasversale della particella. Questo processo è noto come diffrazione di Fraunhofer e non fornisce informazioni sulla loro struttura interna.

In un generico esperimento di scattering la deflessione del fascio incidente è formalizzata introducendo il concetto di vettore d'onda di trasferimento. In

generale un vettore d'onda è definito come quel vettore la cui direzione ed il cui verso sono la direzione ed il verso di propagazione dell'onda, mentre il suo modulo è pari all'inverso della sua lunghezza d'onda:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi n}{\lambda}, \quad (2.23)$$

dove n rappresenta l'indice di rifrazione dei centri di scattering.

Indicando con \vec{k}_1 il vettore d'onda incidente e con \vec{k}_0 quello deflesso, il vettore d'onda di trasferimento \vec{q} è definito come la loro differenza:

$$\vec{q} \equiv \vec{k}_1 - \vec{k}_0 \quad (2.24)$$

L'angolo compreso tra i vettori \vec{k}_0 e \vec{k}_1 è noto come angolo di scattering θ .

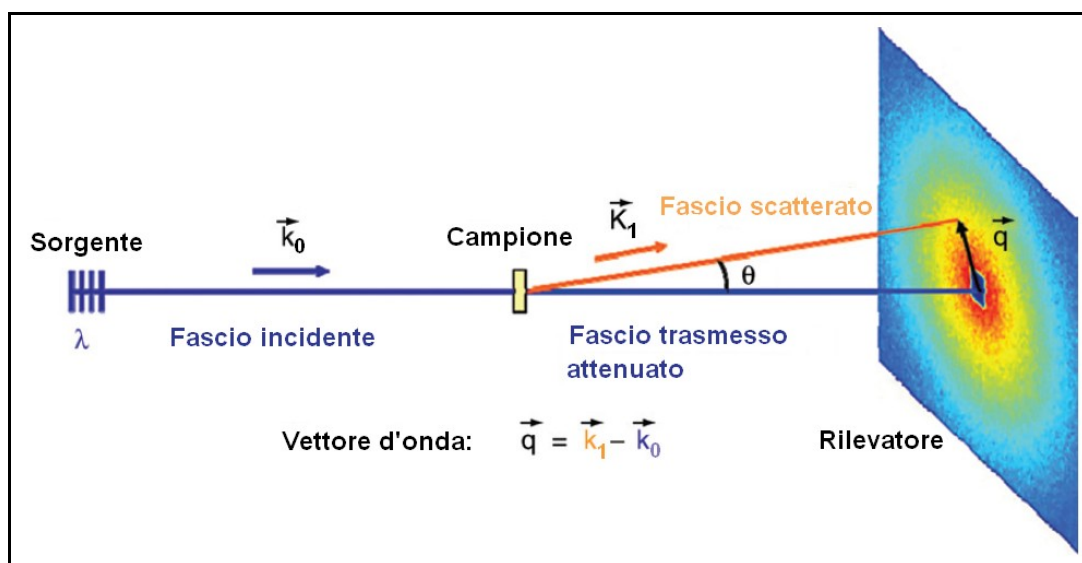


Figura 2.11: Vettore d'onda di trasferimento \vec{q}

Poiché in un processo di scattering elastico la frequenza della luce incidente non varia i moduli di tali vettori rimangono invariati:

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = k \quad (2.25)$$

Dalle equazioni (2.13) e (2.14) è possibile ricavare l'espressione del modulo del vettore d'onda di trasferimento:

$$q^2 = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0|^2 = k_0^2 + k_1^2 - 2\vec{k}_0 \cdot \vec{k}_1 = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (2.26)$$

ovvero:

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.27)$$

In definitiva, a piccoli angoli corrispondono piccoli valori del vettore d'onda di trasferimento. Inoltre dalla relazione precedente e dalla legge di Bragg è possibile dimostrare come sussista l'uguaglianza:

$$d = 2\pi/q, \quad (2.28)$$

Delle tre tecniche appartenenti alla famiglia SAS, quella a luce visibile è l'unica che può fornire informazioni sia di tipo statico che di tipo dinamico. Si parla così, rispettivamente, di *static light scattering* (SLS) e *dynamic light scattering* (DLS).

La differenza tra questi due approcci consiste nel fatto che mentre in un esperimento di SLS si misura la dipendenza angolare della intensità luminosa scatterata, la DLS misura invece la sua dipendenza temporale. Nel primo caso l'analisi fornisce indicazioni sulla forma e sulla distribuzione spaziale dei centri di scattering, nell'altro si ricavano invece informazioni sul loro moto traslazionale e vibrazionale.

Per poter ottenere le informazioni dinamiche, la variazione dell'intensità scatterata viene misurata su scale temporali molto piccole (dai decimi di millisecondi ai millisecondi). Il risultato di queste misure mostra che l'intensità della luce scatterata da un piccolo volume interno al campione (volume di scattering) oscilla intorno ad un valore medio. Queste continue fluttuazioni dell'intensità sono dovute ai moti browniani delle particelle in sospensione, le quali subiscono continui urti da parte delle molecole del liquido in cui esse sono immerse. A loro volta queste molecole sono in moto per agitazione termica. Questa sorta di "rumore" contiene l'informazione relativa alla dinamica nel liquido. Un modo per estrarre questa informazione è calcolare la funzione di autocorrelazione dell'intensità scatterata, definita come:

$$g_2(\tau) \equiv \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(t_i)I(t_i + \tau) \quad (2.29)$$

Da questa definizione è possibile ricavare i valori del coefficiente di diffusione delle particelle e successivamente, sfruttando la relazione di Stokes–Einstein

$$\left(D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \right), \text{ il loro raggio di girazione } R_H \text{ (Figura 2.12).}$$

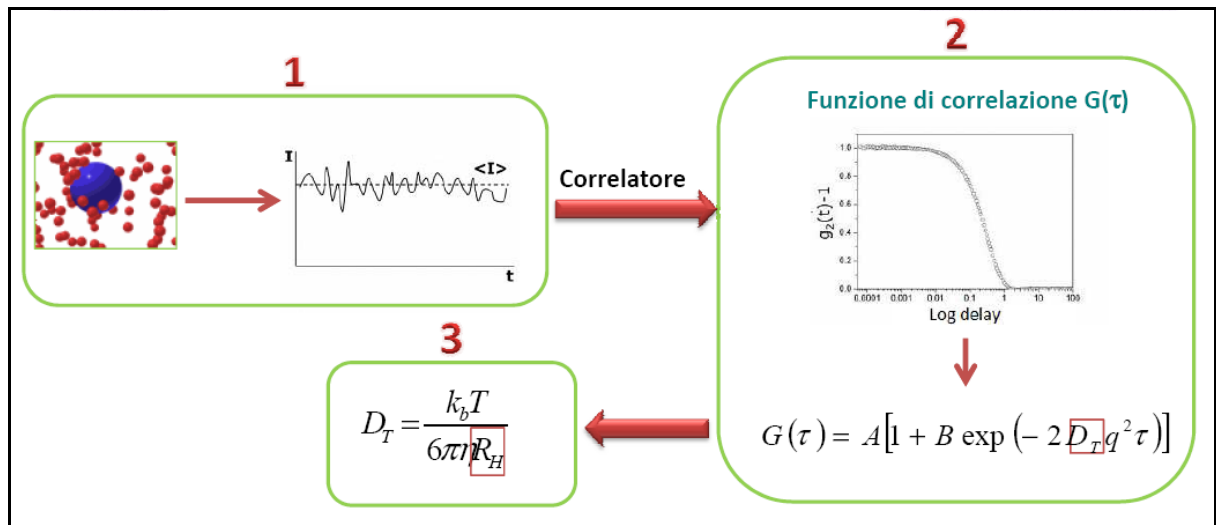


Figura 2.12: *Modus operandi* nella tecnica DLS

Dal fatto che la tecnica del dynamic light scattering si basi sul calcolo di tale funzione, ad essa ci si riferisce anche con il nome di *Photon correlation spectroscopy*.

2.2 Small-Angle Static Light Scattering

Nella tecnica statica si analizza invece la variazione angolare dell'intensità di luce scatterata $I(\theta)$. L'acquisizione del valore dell'intensità è fatta su intervalli temporali sufficientemente lunghi (10–30s) da rimuovere le fluttuazioni nel suo valore.

Con questa tecnica è possibile determinare diverse informazioni “statiche” sui centri di scattering, ad esempio il loro peso molecolare, la loro forma e la loro dimensione espressa dal raggio di girazione. Inoltre è possibile risalire al valore del secondo coefficiente del viriale, il cui segno è indicativo dell'intensità della loro interazione con il solvente (o più in generale con il mezzo in cui sono sospese). Ad esempio se $A_2 > 0$ le particelle interagiscono più fortemente con il solvente che con loro stesse, e quindi la soluzione è stabile, se invece $A_2 < 0$, le particelle interagiscono con il solvente più debolmente che tra loro stesse, quindi la soluzione è instabile e di conseguenza vi è la possibilità di aggregazione.

La possibilità di ricavare da un'analisi di uno *scattering pattern* informazione sul peso molecolare dei centri di scattering deriva dal fatto che la polarizzabilità della luce dipende dal peso molecolare. Questa relazione può essere sfruttata utilizzando l'equazione di Rayleigh:

$$I_{scat} = \frac{V_{scat} I_0}{r^2} \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_L \lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 \rho \cdot M \quad (2.30)$$

Questa equazione può essere riscritta in termini del rapporto di Rayleigh e della costante K come:

$$R_{\theta}^0 = KM\rho \quad (2.31)$$

Il rapporto di Rayleigh definito come:

$$R_{\theta}^0 = \frac{I_{scat}}{I_0} \frac{r^2}{V_{scat}} \quad (2.32)$$

presenta il vantaggio di essere indipendente dall'intensità della luce incidente e dalla distanza del mezzo scatterante con il rivelatore. La costante K raggruppa in sé tutte le costanti presenti nell'equazione (2.22), quindi la sua espressione è:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_L \lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 \quad (2.33)$$

Il valore di questa costante dipende soltanto dalle proprietà del solvente, da λ e da θ ed è quindi indipendente dalla concentrazione della soluzione e dal peso molecolare del polimero. Tuttavia questa equazione ha una valida limitata soltanto al caso di sistemi rigidi, ovvero di sistemi i cui centri di scattering possano essere considerati fissi nello spazio. Ciò significa che l'equazione (2.23) non è applicabile, ad esempio, nel caso di soluzioni diluite, le cui particelle in

sospensione fluttuando modificano il loro valore della concentrazione e quindi in definitiva il valore dell'indice di rifrazione locale e della polarizzabilità.

Un'opportuna modifica di tale equazione deve quindi tener conto della fluttuazione dei suddetti parametri. Dalla statistica di Boltzmann risulta che la fluttuazione della concentrazione è esprimibile come:

$$\langle \delta \rho^2 \rangle = \frac{kT}{V \left(\frac{d\Pi}{d\rho} \right)} \quad (2.34)$$

dove Π è la pressione osmotica della soluzione avente l'espressione:

$$\Pi = RT\rho \left(\frac{1}{M} + A_2\rho + A_3\rho^2 + \dots \right) \quad (2.35)$$

Quindi la sua derivata assume la forma:

$$\frac{d\Pi}{d\rho} = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2\rho + 3A_3\rho^2 + \dots \right) \quad (2.36)$$

In base a queste considerazioni l'equazione di Rayleigh può essere riscritta come:

$$\frac{K \cdot \rho}{R_\theta^0} = \frac{1}{M} + 2A_2\rho + 3A_3\rho^2 + \dots \quad (2.37)$$

I coefficienti A_2 e A_3 sono i coefficienti del viriale. Tipicamente si ignorano tutti i termini oltre il secondo coefficiente del viriale, ovvero si considera la forma approssimata della (2.29):

$$\frac{K \cdot \rho}{R_\theta^0} = \frac{1}{M} + 2A_2\rho \quad (2.38)$$

Ciò comporta che il rapporto $K \cdot \rho / R_\theta^0$ dipende linearmente da ρ . Quindi in un grafico $\frac{K \cdot \rho}{R_\theta^0}(\rho)$ la pendenza fornirà il valore del secondo coefficiente del viriale, mentre l'intercetta fornirà il peso molecolare.

Questa estrapolazione non tiene tuttavia in considerazione gli effetti dovuti alle dimensioni delle particelle scatteranti. Se infatti la particella non è piccola in confronto alla lunghezza d'onda della luce, essa può essere scatterata in diversi punti interni alla particella. I cammini ottici ad essi corrispondenti differiscono fra loro per valori compresi nel range $[0 - \lambda/2]$ e a ciascuno di essi corrisponde una diversa interferenza. Da ciò risulta chiara la dipendenza dell'interferenza dall'angolo di osservazione (*Figura 2.13*).

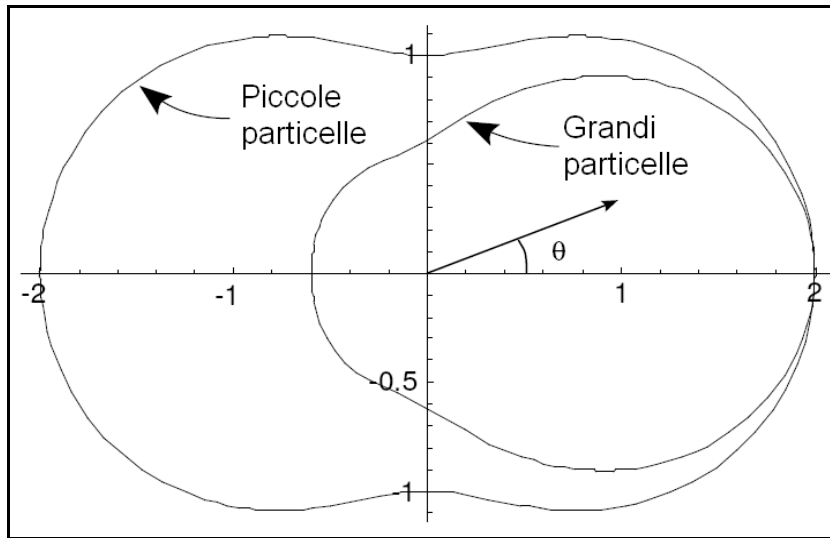


Figura 2.13: Dipendenza dell'interferenza dall'angolo di osservazione

Come risulta dalla *Figura 2.13* in corrispondenza dell'angolo $\theta = 0^\circ$ gli effetti dovuti alle dimensioni delle particelle si annullano. Tuttavia un esperimento di *static light scattering* ad angolo zero non è realizzabile in quanto in corrispondenza di quest'angolo tutta la luce sarà trasmessa e non scatterata. Il modo in cui si procede prevede calcolare la intensità scatterata ad angoli di osservazione diversi da zero ($\theta > 0^\circ$) e poi estrapolare i risultati ottenuti a $\theta = 0^\circ$. Per sviluppare un tale metodo di estrapolazione si introduce la funzione $P(\theta)$ che quantifica l'effetto della dimensione delle particelle scatteranti e quindi dipende dalla loro forma e dalla loro dimensione. Questa funzione è definita come il rapporto tra il valore dello scattering *reale* e quello che sarebbe il suo valore se la particella fosse piccola:

$$P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I^0(\theta)} = \frac{R(\theta)}{R^0(\theta)} \quad (2.39)$$

Usando questo concetto è possibile riscrivere il rapporto di Rayleigh come:

$$R(\theta) = P(\theta)R^0(\theta) \quad (2.40)$$

Quindi l'equazione diventa:

$$\frac{K \cdot \rho}{R_\theta} = \frac{K \cdot \rho}{PR_\theta^0} = \frac{1}{MP(\theta)} \quad (2.41)$$

Naturalmente la espressione della funzione $P(\theta)$ dipende dal particolare tipo di particella scatterante. La sua forma più generale è:

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \quad (2.42)$$

$\langle s^2 \rangle$ è il raggio di girazione medio.

Nel caso particolare in cui le particelle siano catene polimeriche, essa assume l'espressione seguente:

$$P(q) = 1 + \frac{q^2 r_g^2}{3} = 1 + \frac{\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)}{3} r_g^2 \quad (2.43)$$

Tenuto della relazione generale valida per $P(\theta)$, è possibile riscrivere il rapporto

$K \cdot \rho / R_\theta$ come:

$$\frac{K \cdot \rho}{R_\theta} = \frac{K \cdot \rho}{P(\theta)R_\theta^0} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2\rho \right) \frac{1}{P(\theta)}, \quad (2.44)$$

in questa espressione ci si è limitati a considerare soltanto il un unico coefficiente del viriale.

Per ottenere una misura della massa molecolare M bisogna fare due estrapolazioni. Nella prima si grafica $K \cdot \rho / R_\theta$ in funzione di $\sin^2(\theta/2)$ per un valore costante di ρ . Da questa estrapolazione si ottiene una linea retta con i seguenti valori di pendenza ed intercetta:

$$\begin{cases} \text{pendenza} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2\rho \right) \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \\ \text{intercetta} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2\rho \right) \end{cases} ; \quad (2.45)$$

successivamente si grafica le intercette del primo grafico in funzione della concentrazione. Anche questo secondo grafico è una linea retta, la cui pendenza è proporzionale al secondo coefficiente di viriale, e la cui intercetta è inversamente proporzionale alla massa molecolare:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pendenza} = 2A_2 \\ \text{intercetta} = \frac{1}{M} \end{array} \right. ; \quad (2.46)$$

Graficamente questa estrapolazione è fatta costruendosi il cosiddetto Zimm plot .

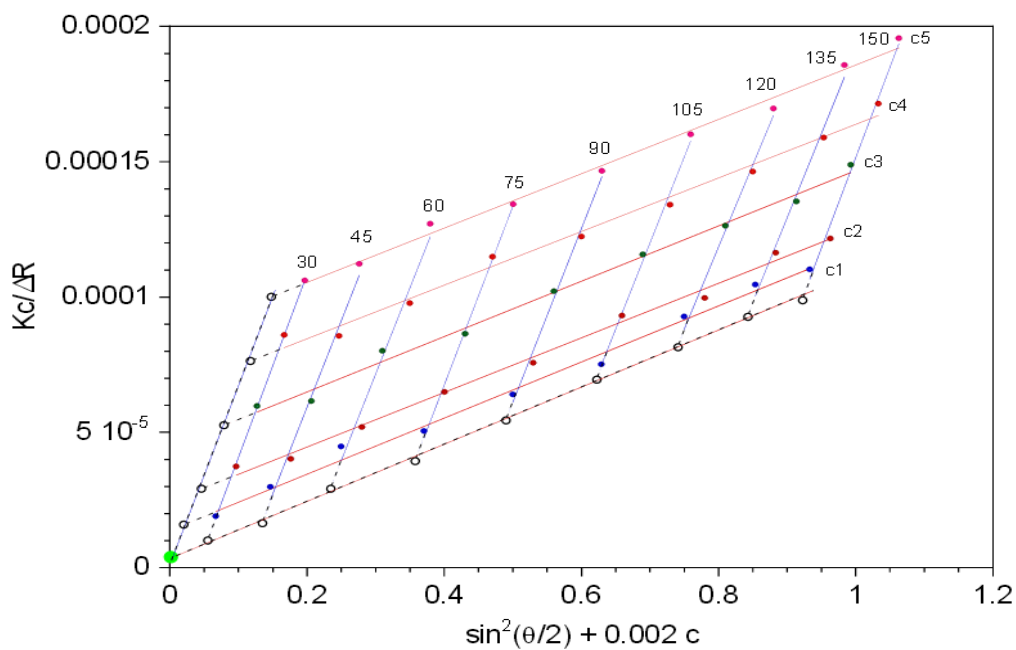


Figura 2.14: Zimm plot

Capitolo III

Materiali e Metodi

3.1 Materiali preparazione dei campioni

3.1.1 Soluzione binaria: Polistirene – Cicloesano

Il *polistirene* $(C_8H_8)_n$ è un polimero sintetico ottenuto per polimerizzazione del monomero stirene. A temperature superiori alla sua temperatura di transizione vetrosa ($\sim 100^\circ C$) esso diventa viscoso e quindi facilmente deformabile (polimero termoplastico).

Indice di rifrazione	1.58
Densità	1.05 g/cm^3
Conduttività termica	0.14 W/m-K
Temperatura di transizione vetrosa	$100^\circ C$
Costante dielettrica	$2.5 (@1\text{MHz})$
Modulo di Young	$3000-3600 \text{ MPa}$

Tabella 3.1: Caratteristiche chimico-fisiche del polistirene

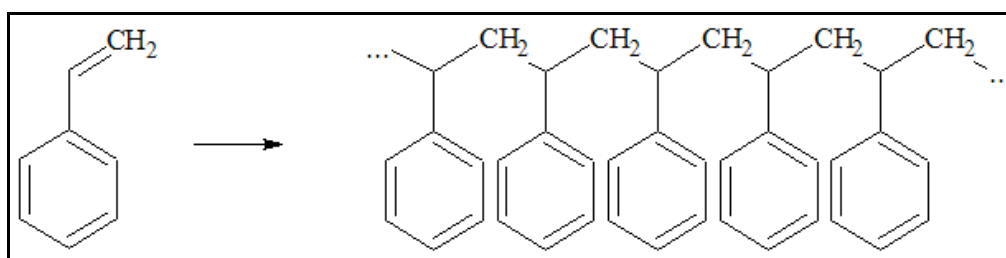


Figura 3.1: Polimerizzazione per addizione del polistirene a partire dal monomero stirene

Il *cicloesano* (C_6H_{12}) è un idrocarburo, la cui molecola ha la forma di un anello ai cui sei vertici vi è un atomo di carbonio legato a due atomi di idrogeno (*Figura 3.2*).

Massa molare	84.16 g/mol
Densità	0.779 g/mol
Punto di fusione	6.47 °C
Punto di ebollizione	80.74 °C
Indice di rifrazione	1.426
Viscosità	1.0 cP (@ 20°C)

Tabella 3.2: Caratteristiche chimico-fisiche del cicloesano

A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore ed è facilmente infiammabile e nocivo per semplice inalazione.

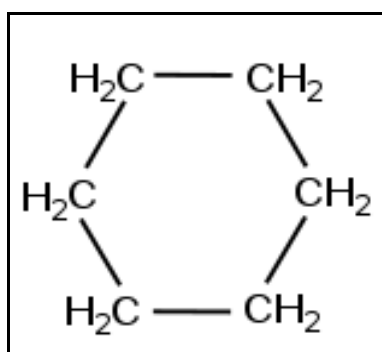


Figura 3.2: Molecola di Cicloesano

Il polistirene utilizzato nei nostri esperimenti ha massa molecolare pari a $M_W = 139.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ed un valore dell'indice di polidispersione così basso ($PDI = 1.03$) da poter essere considerato come monodisperso. Né il polistirene, né il cicloesano sono stati sottoposti ad alcun ulteriore processo di purificazione.

La mancanza in letteratura di uno studio sulla separazione di fase in una soluzione di polistirene/cicloesano avente esattamente le nostre stesse specifiche ci ha costretto a ricavare, con un lavoro di interpolazione, la *temperatura critica* e la *concentrazione critica* del polistirene. In altri termini sono stati ricavati da articoli di rivista i valori critici di campioni di polistirene con pesi molecolari diversi sciolti in cicloesano (vedi *Tabella 3.3*).

Tuttavia è ben noto che il diagramma di fase per una tale soluzione è del tipo *Upper Critical Solution Temperature (UCST)*, ovvero esso presenta una campana di immiscibilità caratterizzata da temperature inferiori rispetto alla temperatura critica T_c .

$M_w(\times 10^5)(g \cdot mol^{-1})$	$T_c(^{\circ}C)$	$\phi_c(\%)$
1.1	21.33	8.25
2.0	23.78	7.79
2.06	23.92	7.81
2.74	25.83	6.3
4.15	26.95	5.23

Tabella 3.3: Valori critici per sistemi polistirene/cicloesano, con diversi pesi molecolari del polimero

L'interpolazione lineare di tali dati di letteratura ha consentito di determinare le seguenti relazioni:

$$T_c(PS) = 1.8185 \times 1.39 + 19.979; \quad (3.1)$$

e

$$\phi_c(PS) = -1.0802 \times 1.39 + 9.6793; \quad (3.2)$$

Dalla relazione (3.1) si ricava il valore della temperatura critica:

$$T_c(PS) = 22.0^{\circ}C ,$$

mentre dalla (3.2) risulta che il valore della concentrazione critica per il polistirene è pari a:

$$\phi_c(PS) = 8.2\%$$

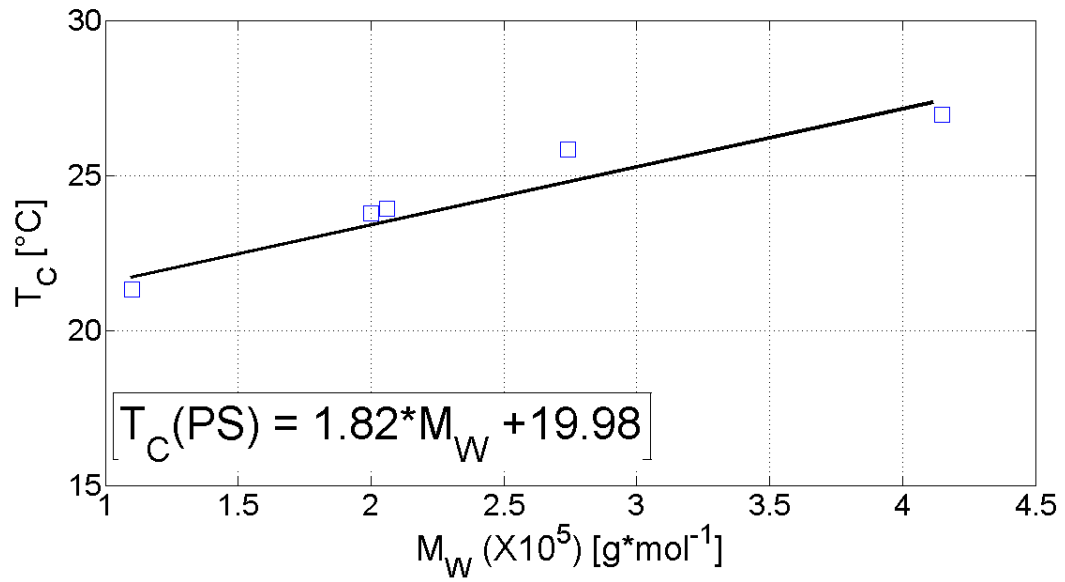


Figura 3.3: Determinazione della temperatura critici

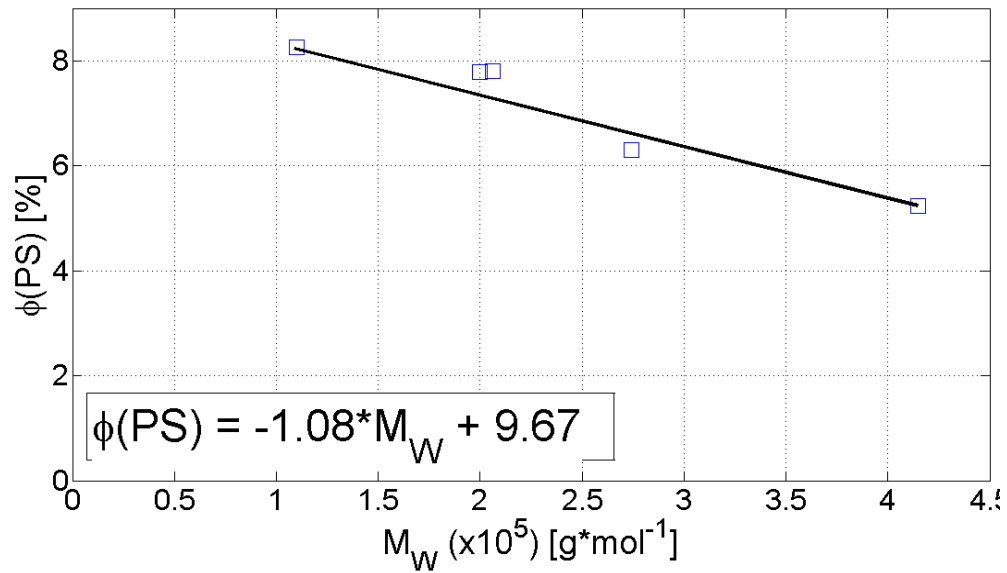


Figura 3.4: Determinazione della concentrazione critica

Una volta noti questi valori si sono scelte percentuali in volume (o equivalentemente, quantità di massa) di polistirene e di cicloesano per ottenere una soluzione in condizioni off-critiche. In particolare per il passaggio da *volume fraction* a *mass fraction* si è utilizzata la seguente formula:

$$\text{Mass Fraction } [A] = \frac{\rho[A] \times \text{Volume Fraction } [A]}{\rho[A] \times \text{Volume Fraction } [A] + \rho[B] \times (1 - \text{Volume Fraction } [A])} \quad (3.3)$$

Per la preparazione della soluzione nelle condizioni off-critiche tali che la concentrazione di polimero sia maggiore rispetto al suo valore critico, si è aggiunta all'interno di un *vial*, contenente un'ancoretta magnetica, una quantità di polistirene pari a 0.1g (il polistirene si presenta sotto forma di *flakes*) ed una quantità di cicloesano pari a 0.79g. Il tutto è stato posto poi in rotazione su un agitatore magnetico, la cui temperatura è stata mantenuta costante al valore di $T = 40^\circ\text{C}$, per un tempo sufficiente a permettere la totale dissoluzione del polistirene.

3.1.2 Soluzione ternaria: Acido polilattico (PLLA) – Diossano – Acqua

L'*acido poli(L-lattico)* ($C_3H_4O_2$)_n (nel seguito indicato con l'acronimo PLLA) è una delle due forme isomeriche, quella più comune, in cui si può presentare l'acido polilattico (PLA). Essendo quest'ultimo una molecola chirale, non è sovrapponibile alla sua immagine speculare. Il PLLA è un poliestere lineare che si ottiene dalla polimerizzazione (*Figura 3.5*) dell'acido lattico, il quale viene inizialmente convertito nel dimero *lattide*.

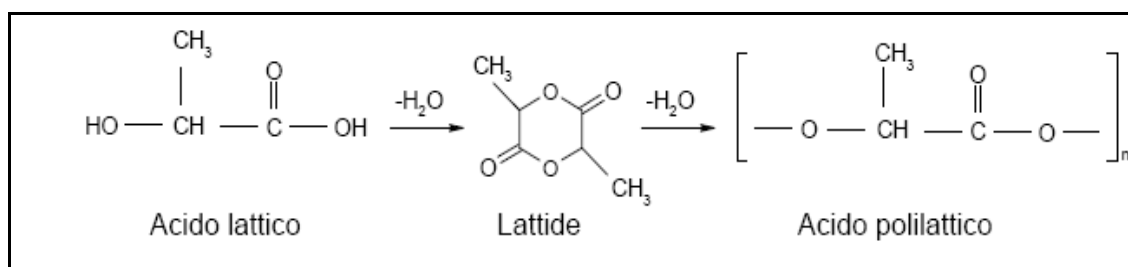


Figura 3.5: Processo di polimerizzazione del PLLA

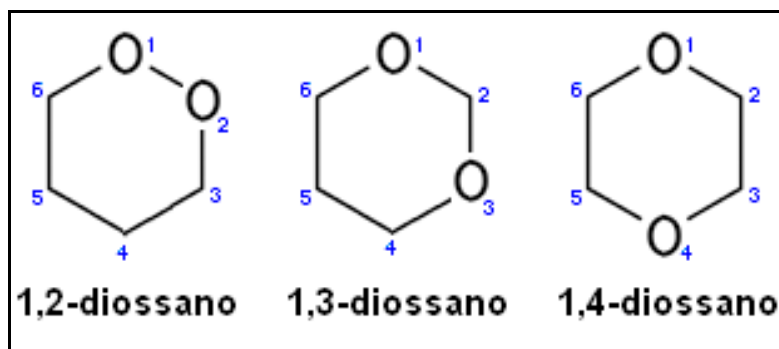
Il PLLA è un polimero avente una struttura semicristallina, con una temperatura di transizione vetrosa intorno ai 65°C ed una temperatura di fusione di circa 170°C. Tra le sue caratteristiche ricordiamo l'essere estremamente idrofobico, l'essere biocompatibile e biodegradabile. In particolare la biodegradabilità e la biocompatibilità lo rendono particolarmente utilizzato nell'ambito dell'ingegneria

tissutale in applicazioni *in vivo*, ad esempio come elemento di supporto di molecole nella rigenerazione di tessuti danneggiati ^{[10], [11]}.

Densità	1.25 g/cm ³
Punto di fusione	150–160 °C
Assorbimento di acqua	0.3 %
Carico di rottura	7000 MPa
Modulo di Young	3600 MPa

Tabella 3.4: Caratteristiche chimico-fisiche del PLLA

Il *diossano* ($C_4H_8O_2$) è un composto organico eterociclico formato da un anello di quattro atomi di carbonio e due di ossigeno. Dei tre isomeri (*Figura 3.6*) in cui si presenta quello di gran lunga più diffuso e quello da noi utilizzato nella preparazione della soluzione, è l'isomero 1,4-diossano, mentre gli altri due isomeri (1,2 e 1,3) sono molto rari. Il diossano, che in condizioni normali si presenta come un liquido incolore, è facilmente infiammabile e nocivo. Inoltre esso, essendo miscibile in ogni proporzione con l'acqua, permette di ottenere soluzioni con una temperatura di ebollizione molto più bassa rispetto al diossano puro.

**Figura 3.6:** Isomeri del Diossano

Il suo principale utilizzo è come solvente in quanto esso è aprotico, cioè non libera ioni H^+ e quindi non acidifica la soluzione. Nella *Tabella 3.5* sono catalogate alcune sue proprietà.

Massa molare	84811 <i>g/mol</i>
Densità	1.0329
Punto di fusione	11.8 °C
Punto di ebollizione	101.1 °C
Indice di rifrazione	1.4224
Tensione di vapore	38.1 <i>mmHg</i> (@25°C)

Tabella 3.5: Caratteristiche del 1,4 Diossano

Nella preparazione della soluzione ternaria PLLA – 1,4-Diossano – Acqua, si è sempre mantenuto costante il rapporto in peso tra il solvente (diossano) ed il non-solvente (acqua) ad un valore pari ad 87/13 *wt/wt* mentre si è fatta variare

la concentrazione in peso di polimero, facendole assumere nei vari casi i valori di 4 %, 5 % e 6 %. La scelta della proporzione 87/13 tra il diossano e l'acqua non è casuale ma risponde alla necessità di ottenere una soluzione che non sia soggetta a degradazione per tempi molto lunghi e per temperature non eccessivamente alte. In effetti questo valore del rapporto rende la soluzione stabile per oltre un mese a temperature prossime ai 60°C. La presenza di un non-solvente nella soluzione (l'acqua è miscibile con il diossano ma immiscibile con il PLLA) è legata al fatto che esso permette di abbassare il grado di interazione polimero-solvente così da indurre nel sistema una separazione di fase liquido-liquido ($L-L$). Soltanto in separazioni di fase di questo tipo si ha la formazione di strutture polimeriche altamente porose.

La procedura di preparazione prevede che all'interno di una beuta, contenente la miscela di 1,4-diossano ed acqua, si aggiunga la quantità di PLLA corrispondente alla concentrazione in peso che si vuole ottenere. All'interno della beuta è presente un'ancoretta magnetica. Successivamente essa è stata collegata in modo ermetico ad una colonna refrigerante (a bolle) all'intero della quale viene fatta scorrere acqua fredda ed è stata sistemata in modo da essere immersa parzialmente all'interno di un contenitore contenente olio. Il contenitore, a sua volta, è stato posto sulla piastra magnetica di un agitatore messo in rotazione, la cui temperatura è stata settata a $T = 120^{\circ}\text{C}$: valore in corrispondenza del quale tanto l'acqua quanto il diossano vanno in ebollizione. Con questa disposizione si stabilirà un ciclo di ebollizione e raffreddamento della miscela, in effetti i vapori di acqua e diossano, risalendo all'interno della beuta, a contatto con la parete della colonna refrigerante si raffreddano e ricondensano.

Questo processo verrà mantenuto fino al completo scioglimento del polimero (3 – 4 ore) in condizioni di continua agitazione.

Naturalmente per garantire la conservazione della soluzione essa è stata chiusa ermeticamente all'interno della beuta e mantenuta all'interno di un forno ad una temperatura superiore a quella di smiscelazione ($T = 80^{\circ}\text{C}$).

3.2 Metodi di indagine

3.2.1 Descrizione dell'analisi ottica

Per questa analisi si è utilizzato un microscopio ottico (Olympus, modello BX51) dotato di *hot stage* (Linkam, modello THMS600) per la termostatazione del campione ed integrato con una fotocamera (Olympus-SIS, modello Color view III). Grazie alla fotocamera è stato possibile catturare, ad intervalli prestabiliti, le immagini del microscopio. Per l'analisi di tali immagini si è fatto uso del programma di elaborazione digitale ImageJ.



Figura 3.7: Microscopio ottico BX51

L'*hot stage* (Figura 3.8) è stato posto orizzontalmente su un supporto del microscopio, in posizione tale che il *sample holder*, ovvero il contenitore in cui è posta la soluzione durante la prova, si trovi esattamente sul piano focale delle ottiche. Inoltre esso è dotato di un blocchetto di argento di forma cilindrica ($\varnothing = 22mm$) che funge da supporto per il campione e che ne permette il riscaldamento, e di una serie di connettori attraverso i quali avviene il collegamento con un dewar contenente azoto liquido. La regolazione della temperatura avviene tramite il controllo elettronico garantito dal software Linksys32, il quale bilancia opportunamente il raffreddamento del campione, regolando il flusso dei vapori di azoto su di esso inviati, con il riscaldamento di quest'ultimo tramite l'aumento di temperatura del blocco di argento.

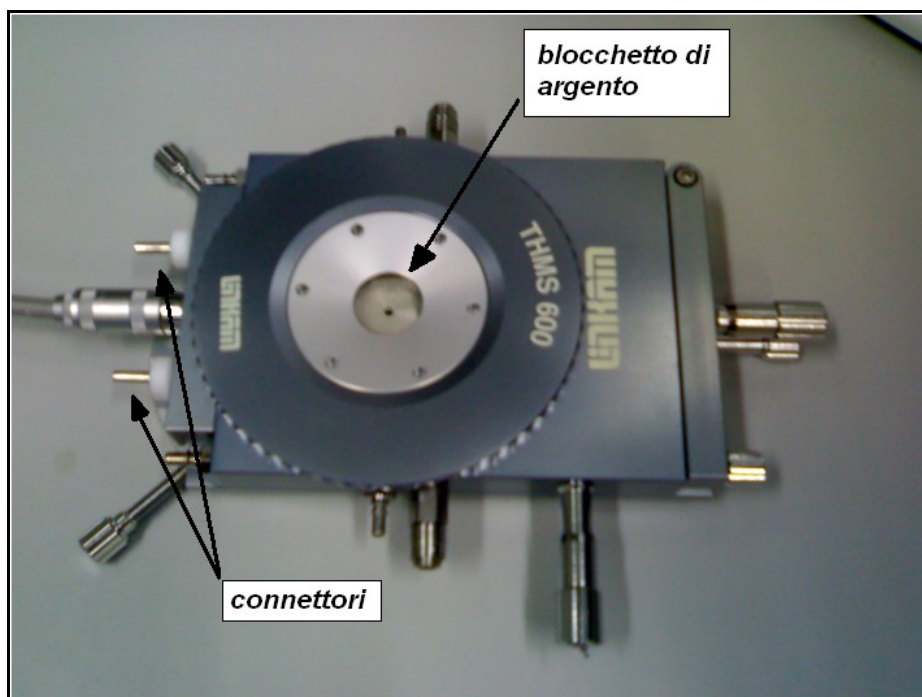


Figura 3.8: Hot stage (Linkam, THMS600)

Il *sample holder* consiste di due vetrini da microscopio, di forma circolare e di diametro pari ad un pollice, schiacciati l'uno sull'altro da clamp metalliche e separati da uno spaziatore (*spacer*) di polivinile dello spessore di $500\mu\text{m}$ a formare un film di soluzione avente lo stesso spessore (Figure 3.9–3.10). Lo spaziatore ha una forma ad anello che non ostacola l'osservazione della soluzione.

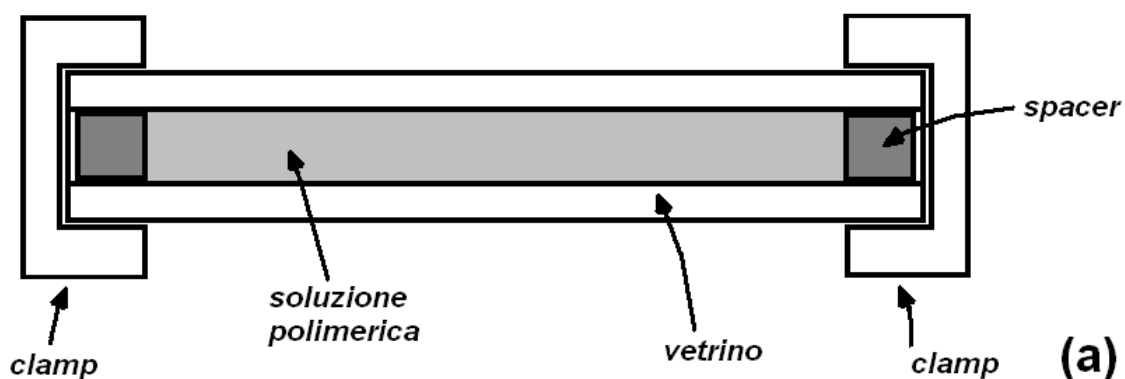
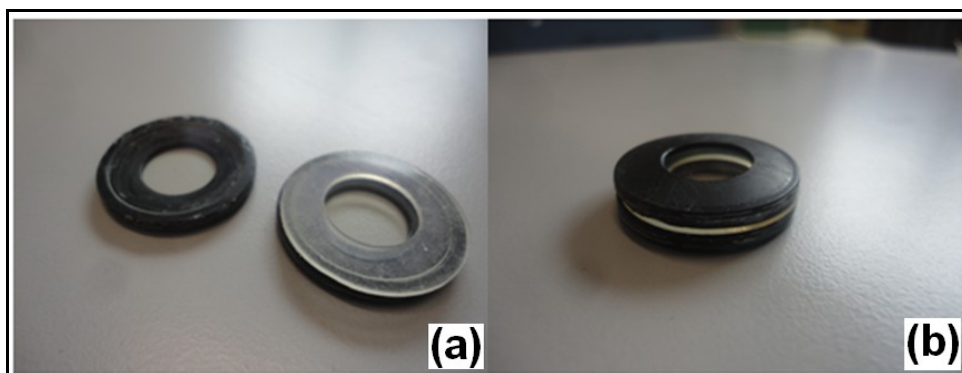


Figura 3.9: Sezione schematica del *sample holder*



**Figura 3.10: (a) componenti del sample holder;
(b) sample holder chiuso**

In via preliminare sono state condotte due prove, una per la messa a fuoco del microscopio sulla soluzione ed un'altra per testare l'effettiva validità del valore di temperatura critica trovata. Da quest'ultima prova risulta che la soluzione non è più trasparente per tutte le temperature inferiori a $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, corroborando quindi quanto ricavato.

La procedura sperimentale prevede inizialmente la necessità di fissare la temperatura dell'*hot stage* al valore di $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, valore corrispondente esattamente alla temperatura della soluzione sull'agitatore magnetico. Ciò evita la possibilità, evidenziata in precedenti esperimenti, che la soluzione possa subire uno shock termico se posta a contatto con l'*hot stage* a temperature inferiori a quella critica. Poche gocce di soluzione sono state prelevate con una pipetta pasteur, direttamente dal *vial* ancora in agitazione, e poste nell'*sample holder*. Il tutto poi è stato alloggiato molto rapidamente nell'*hot stage*, per evitare diminuzioni eccessive della temperatura. Successivamente la temperatura è stata abbassata rapidamente (rampa pari a $100\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$) fino al valore finale di $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Non potendo misurare direttamente la temperatura all'interno del

film di soluzione polimerica si assume che il suo valore sia quello imposto dall'*hot stage*. Tale approssimazione è giustificata dalla bassa inerzia termica del sistema vetrini+soluzione. Il tempo iniziale dalla prova ($t = 0s$) è stato definito come il tempo in corrispondenza del quale la soluzione raggiunge il suo valore critico. Il sistema di acquisizione è stato fatto partire manualmente in tale istante di tempo ed è stato regolato in modo tale che il numero di frame acquisiti per unità di tempo fosse proporzionale alla velocità della separazione di fase. Soltanto in questo modo si è potuta avere una visione accurata su tutte le fasi del processo. La sequenza settata è mostrata in *Tabella 3.6*. Le varie prove effettuate hanno avuto tutte durate superiori alle 2 ore.

<i>Time range [s]</i>	<i>Acquisition time [s^{-1}]</i>
1–95	1
116–1106	10
1240–7780	30

Tabella 3.6: Intervalli di acquisizione dei vari frame

Per l'osservazione delle immagini il microscopio è stato usato in modalità di luce trasmessa e con un ingrandimento che inizialmente è pari a $20\times$ (risoluzione inferiore al micron e visione di campo di $437\ \mu m \times 327\ \mu m$), per poi passare ad una magnificazione di $10\times$. Il cambiamento dell'ingrandimento è stato dettato dal fatto che inizialmente le strutture hanno dimensioni molto più piccole.

Durante il processo di smiscelazione si formano all'interno della soluzione delle sfere (*droplets*) le cui dimensioni aumentano al passare del tempo *Figura 3.11*.

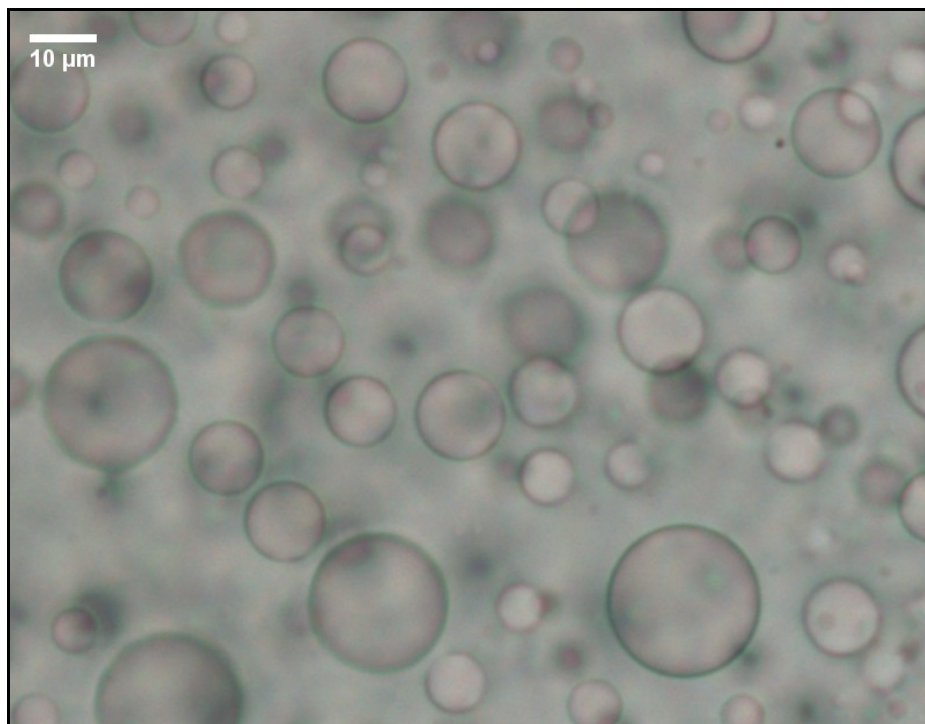


Figura 3.11: Droplets della fase solvente

Dalla figura è evidente come le sfere siano caratterizzate in ogni istante, anche in quelli iniziali, da un certo grado di polidispersità. In altri termini esiste una distribuzione nelle loro dimensioni. Naturalmente per poter determinare questa distribuzione in ogni istante di tempo e per poterne calcolare la sua, eventuale, evoluzione temporale è fondamentale considerare un numero sufficientemente grande di *droplets*, un numero che sia, per l'appunto, statisticamente significativo. Tuttavia questa necessità si scontra con il fatto che tali gocce si trovino in più piani, e soltanto uno di essi è messo a fuoco dal microscopio.

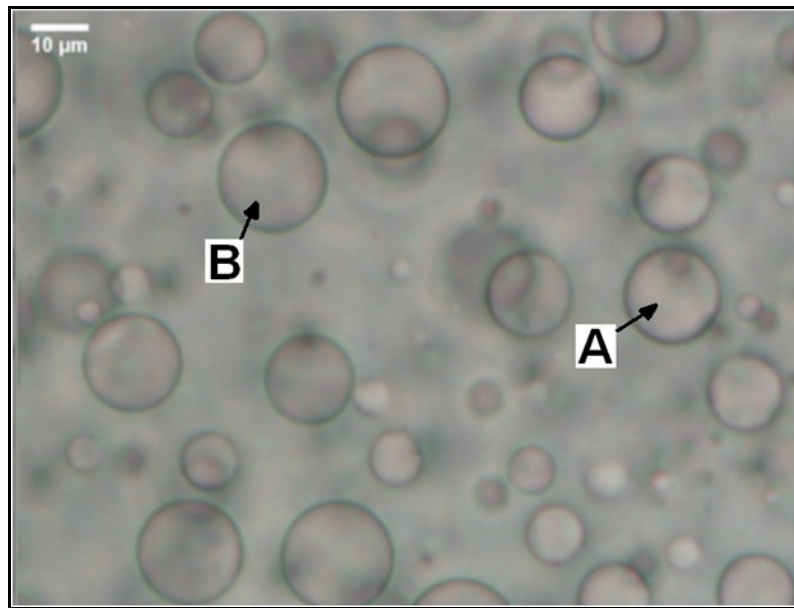


Figura 3.12: Le sfere di tipo A sono sul piano focale, diversamente da quelle di tipo B

Ciò comporta che sfere appartenenti a diversi piani ottici si mostrino sovrapposti nei frame. Questa situazione è evidente in tutti i frame. Questo problema di “sovrapposizione ottica” (*optical overlapping*) non ha permesso al programma ImageJ di distinguere le varie sfere dal background (*Figura 3.13*).

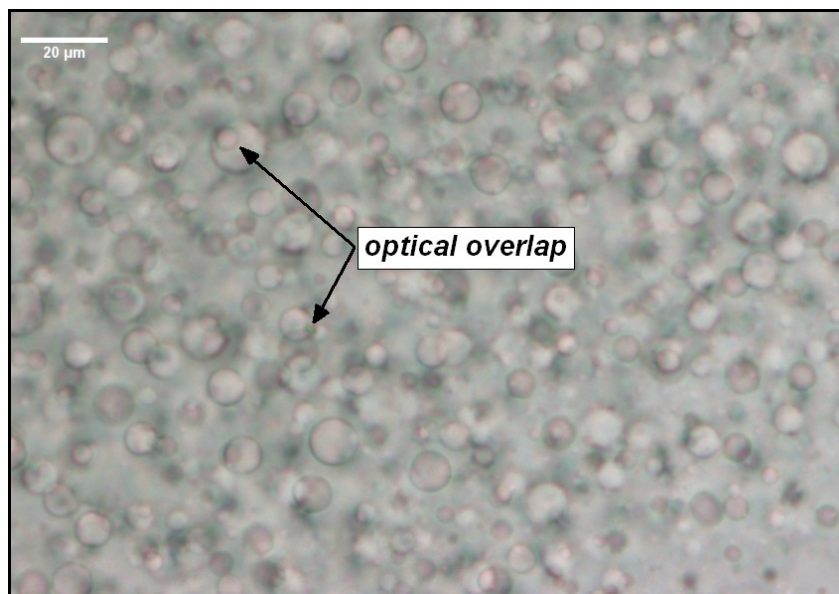


Figura 3.13: Optical Overlapping

Per ovviare a questa situazione si è proceduto nel seguente modo:

1. Individuazione manuale di una terna di punti sulla circonferenza di una sfera;
2. Iterazione del punto 1. per un numero sufficientemente elevato di sfere ($\# = 200$);
3. Utilizzo di un codice Matlab per il calcolo del raggio r di tali circonferenze;

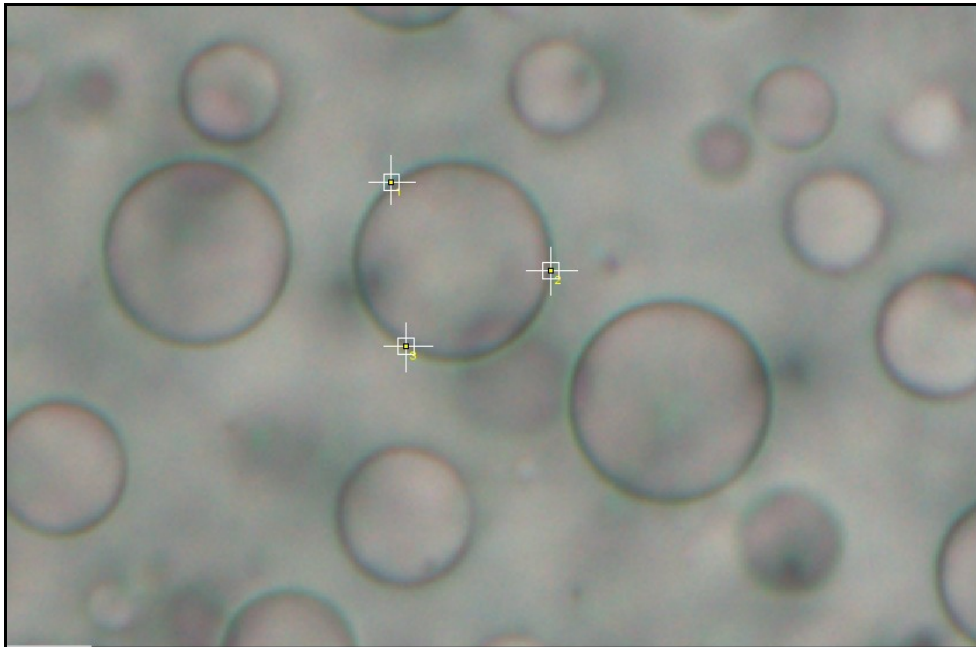


Figura 3.14: Terna di punti individuata su una circonferenza

Seguendo questa procedura è stato possibile ottenere un istogramma come quello mostrato nella *Figura 3.15*. Dall'istogramma risulta che i raggi dei *droplets* sono compresi in un range di valori $[1.04, 8.82] \mu m$. La curva rossa sovrapposta all'istogramma rappresenta una distribuzione Gamma. L'utilizzo della distribuzione Gamma $f(x)$ per trattare la variazione temporale delle dimensioni delle sfere è giustificato dal fatto che essa è una distribuzione di probabilità definita su numeri reali non negativi. Tale distribuzione è espressa come:

$$f(x) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\beta x} \quad (3.4)$$

dove $\Gamma(\alpha)$ è la Funzione Gamma:

$$\Gamma(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt, \quad (3.5)$$

ed α e β sono due numeri positivi indicativi, rispettivamente, della forma della distribuzione e dell'inverso della sua deviazione standard.

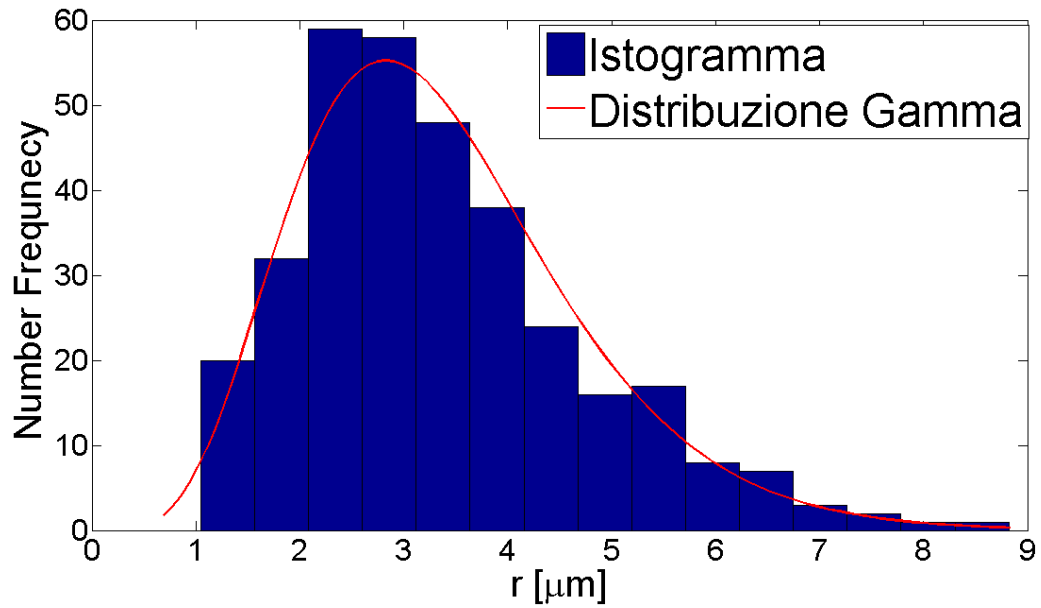


Figura 3.15: Istogramma delle dimensioni delle sfere. La curva rossa rappresenta una distribuzione Gamma

Per testare la riproducibilità nelle misure dei raggi dei *droplets*, ovvero per quantificare l'errore sistematico che si commette nel calcolare un istogramma con il metodo appena descritto, si è proceduto con il ripetere tale calcolo, per un frame fissato, un certo numero di volte (20 volte). I valori medi dei raggi delle sfere per i primi 5 set di misure sono contenuti nella *Tabella 3.7*:

Prova	Raggio medio [μm]	Deviazione standard [μm]
1 ^a	0.1734	0.0508
2 ^a	0.1679	0.0519
3 ^a	0.1681	0.0525
4 ^a	0.1667	0.0521
5 ^a	0.168	0.0507

Tabella 3.7: Calcolo dei raggi medi per uno stesso frame

Si trova che la deviazione standard delle venti prove effettuate è pari a:

$$\sigma = 0.0023,$$

valore che corrisponde in termini percentuali ad un errore pari allo 1.4%. Da quanto trovato è possibile affermare che il nostro metodo garantisce la riproducibilità nella misura dei raggi medi.

3.2.2 Descrizione dell'analisi spettroscopica: *Static Light Scattering*

Nei nostri esperimenti di *static light scattering* la sorgente luminosa utilizzata è stata quella di un laser He-Ne (Melles Griot, modello LHX2) a luce rossa ($\lambda = 632.8nm$) e con potenza di emissione pari a $P_{out} = 25mW$ (Figura 3.16). Il fascio laser prima di arrivare sul campione viene fatto passare attraverso un filtro ottico (ND4, trasmittanza 25%), ed attraverso un filtro spaziale. Mentre il filtro ottico permette di attenuare l'intensità del fascio così da evitare la possibilità che le immagini acquisite dal computer siano saturate, il filtro spaziale lo rende ancora più collimato rispetto al valore iniziale di 0.66 mrad .

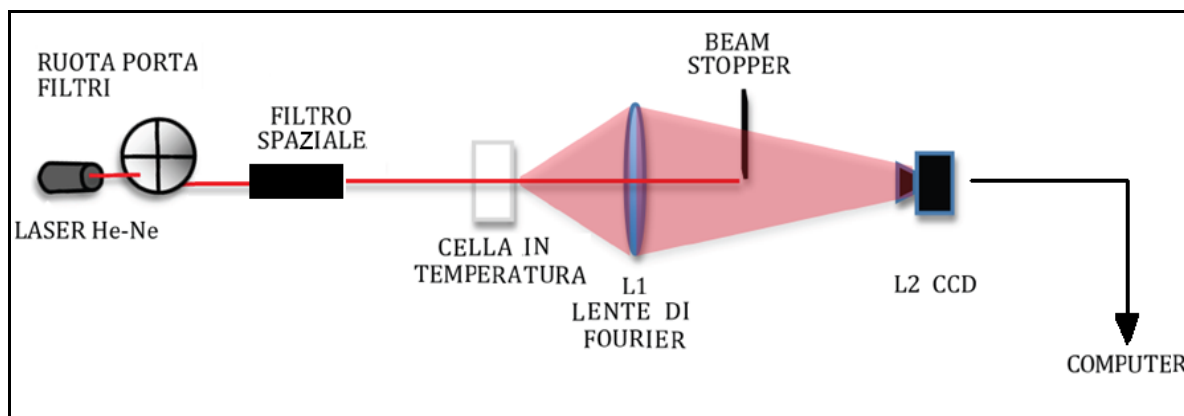


Figura 3.16: Setup sperimentale utilizzato negli esperimenti di *Static Light Scattering*

Il fascio così “ripulito” passa attraverso la cella (*sample holder*) contenente il campione durante la fase di smiscelazione. La cella utilizzata in questi esperimenti è la stessa di quella descritta nell’analisi ottica, con l’unica differenza che lo spaziatore posto tra i vetri ha, in questo caso, uno spessore inferiore, pari a $250\ \mu\text{m}$. Soltanto in questo modo, rendendo cioè il percorso del fascio laser all’interno del campione così piccolo, è possibile considerare nulla la probabilità di avere scattering multiplo. Quello dello scattering multiplo è soltanto uno degli effetti parassiti, noti generalmente con il termine di *stray light*, che possono presentarsi in esperimenti di questo tipo e che rendono difficile, se non impossibile, l’interpretazione dei dati sperimentali. Altre fonti di *stray light* sono la presenza di luce ambientale nel corso dell’esperimento o riflessioni non volute da parte di elementi componenti il setup. Per ridurre al minimo la presenza di questi effetti indesiderati gli esperimenti sono stati condotti in condizioni di buio totale ed inoltre sono stati applicati dei rivestimenti antiriflettenti su tutte le componenti metalliche del setup.

Il *sample holder* è stato posto, a sua volta, nella scanalatura creata in un supporto metallico, collegato, tramite tubi, ad un bagno termostatico ad

immersione (Julabo, modello SE-6), contenente acqua distillata e glicole. All'interno di tale supporto sono stati ricavati dei canali per il passaggio di questa miscela. Lo stato termodinamico in cui la soluzione subisce il processo di separazione di fase è determinato (fissata la concentrazione in peso di polimero) proprio dalla temperatura del bagno termostatico.

In seguito al passaggio attraverso la soluzione in fase di smiscelazione la luce laser in parte viene scatterata ed in parte passa non deflessa. Ciò significa che un certo numero di fotoni componenti il fascio non subisce alcun processo di scattering in tale passaggio. Poiché la componente non deflessa non dà informazioni sulla evoluzione del processo di separazione di fase essa viene eliminata ponendo un *beam stopper* in corrispondenza del vettore di scattering zero ($\vec{q} \approx 0$). La componente scatterata invece viene focalizzata da una lente di Fourier (Tholabs, modello LA1401, $f = 60.0mm$) sulla superficie fotosensibile di una camera CCD (Allied Vision Technologies, modello Guppy F-046) collegata ad un computer. Una lente di questo tipo permette di inviare in un punto ben preciso della superficie sensibile del fotorilevatore la luce scatterata ad un dato angolo ϑ , in altri termini essa stabilisce una relazione biunivoca tra l'angolo di scattering e le coordinate (esprese da una coppia di pixel) di un punto sulla superficie di silicio. Tramite un software di controllo è stato poi possibile salvare le immagini della fotocamera a tempi prestabiliti, ogni 3 secondi. Tale software, nell'acquisizione di un'immagine, mantiene aperto l'otturatore (*shutter*) della camera per un tempo pari a 2 millisecondi, durante il quale su ciascun pixel cadono un certo numero di fotoni. Poiché le immagini sono ad 8 bit, a ciascun pixel può essere associato uno dei $256 \left(\equiv 2^8 \right)$ valori di una scala di grigi, valore

che è tanto più grande quanto maggiore è il numero di fotoni incidenti. In tal modo si ottiene l'informazione dell'intensità scatterata (legata al numero di fotoni) in funzione della posizione sulla superficie.

Poiché le immagini ottenute durante il processo di decomposizione spinodale mostrano, da un certo istante di tempo in poi, la presenza di una struttura ad anello i cui pixel corrispondono ai punti più intensi della immagine (*Figura 3.17*), è stato possibile sfruttare questa simmetria circolare per poter trovare la variazione dell'intensità scatterata in funzione dell'angolo di scattering utilizzando la seguente procedura in due punti:

1. ciascuna delle immagini è stata idealmente suddivisa in tanti anelli aventi tutti lo stesso centro dell'anello ottenuto nel processo di scattering. Quello fra essi avente le dimensioni minori è caratterizzato da un raggio interno pari a zero, quello invece con le dimensioni maggiori ha un raggio esterno che tocca il bordo dell'immagine. Inoltre questi anelli hanno tutti lo stesso spessore pari ad un pixel;
2. l'utilizzo del software Matlab ha reso possibile il calcolo dell'intensità in ciascuno di questi anelli come somma delle intensità di tutti i pixel che ricadono nell'anello considerato;

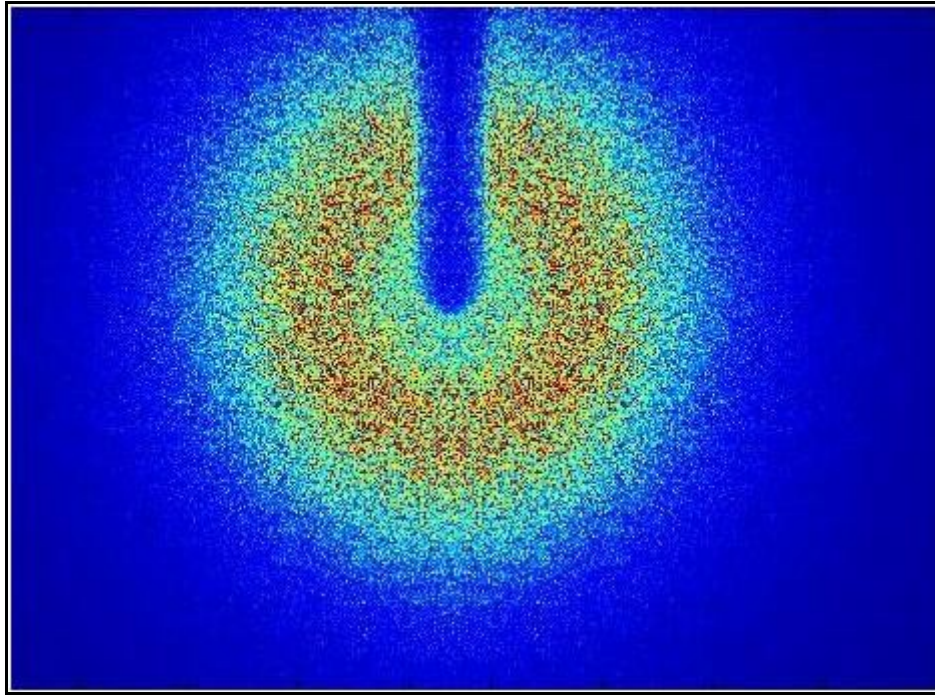


Figura 3.17: Struttura ad anello

Con questa procedura si è potuto quindi mettere in relazione la intensità scatterata in funzione della distanza d , espressa in pixel, dal centro dell'anello, così da ottenere grafici come quello in *Figura 3.18*.

Il passo successivo è stato quello di trovare la corrispondenza tra d e l'angolo di scattering. Per poter fare questo si è posizionato nella scanalatura del supporto metallico un pinhole circolare ($\varnothing = 150 \mu m$). L'immagine scatterata generata da un tale pinhole consiste di una serie di picchi (*Figura 3.19*).

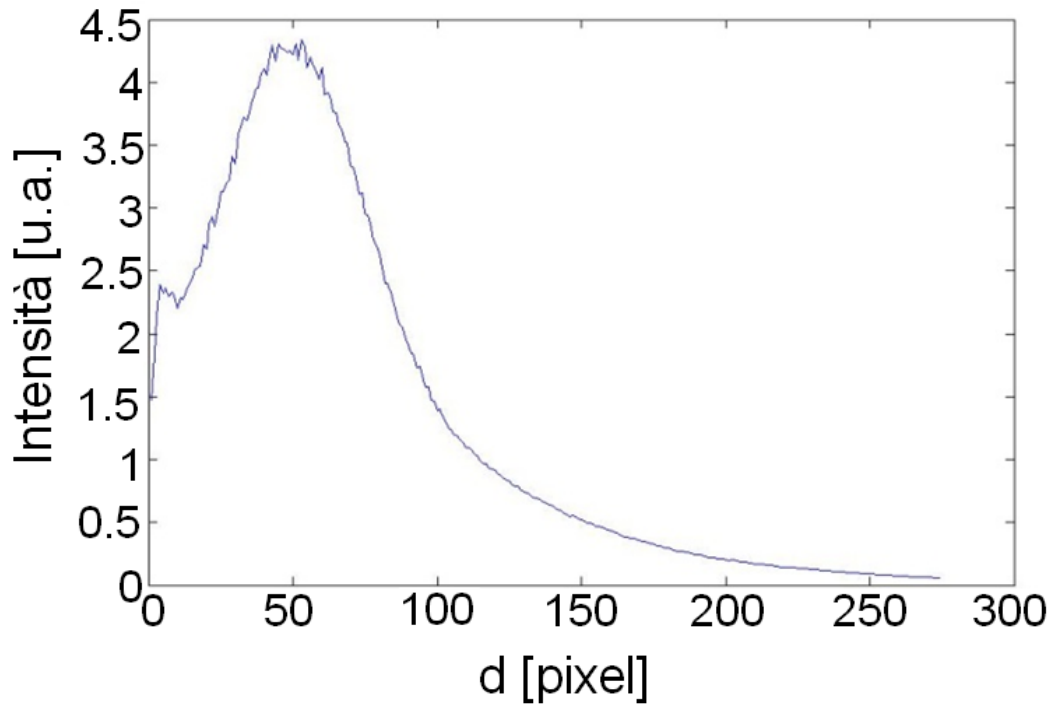


Figura 3.18: Intensità scatterata in funzione della distanza espressa in pixel

Per poter massimizzare il numero di picchi visibili, l'immagine di scattering generata dal pinhole è stata acquisita utilizzando il valore più alto del tempo di *shutter* che la camera consente, ovvero $t_{shutter} = 3000 \mu s$. In effetti un tempo di esposizione così lungo rende visibili anche le zone a cui corrispondono piccoli numeri di fotoni incidenti. Tuttavia un'acquisizione ad un tale tempo presenta l'inconveniente di saturare le zone ad angoli di scattering molto piccoli, quelle su cui arriva il maggior numero di fotoni deflessi. Più in particolare ai pixel ai quali è associato il valore 256 della scala dei grigi, potrebbe effettivamente corrispondere questo valore oppure un valore maggiore che un'immagine ad 8 bit non permette di acquisire (*Figura 3.19*).

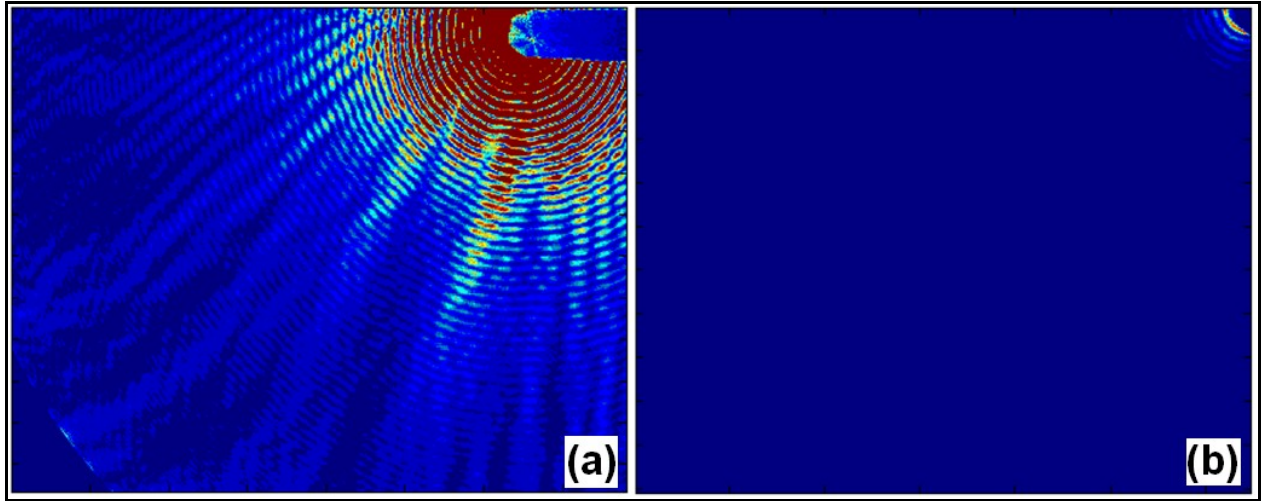


Figura 3.19: (a) immagine saturata acquisita a $t_{shutter} = 3000 \mu s$; (b) immagine “buia” acquisita a $t_{shutter} = 30 \mu s$;

Per poter risolvere questo problema la sottomatrice dei pixel 256 è stata confrontata con la corrispondente sottomatrice ottenuta acquisendo l'immagine di scattering ad un valore del tempo di *shutter* inferiore, pari a $t_{shutter} = 300 \mu s$. Da un tale confronto risultano due possibilità per tali pixel:

1. assumono ancora il valore 256 nella seconda immagine ($t_{shutter} = 300 \mu s$);
2. assumono un valore inferiore;

Soltanto nel secondo caso i pixel risultano saturati. Questa operazione viene così iterata per tutti i pixel del punto 2. confrontando i loro valori con quelli dell'immagine ottenuta ad un tempo di *shutter* pari a $t_{shutter} = 30 \mu s$ e facendo le stesse considerazioni. In definitiva si ottiene l'immagine “ripulita” di *Figura 3.20*.

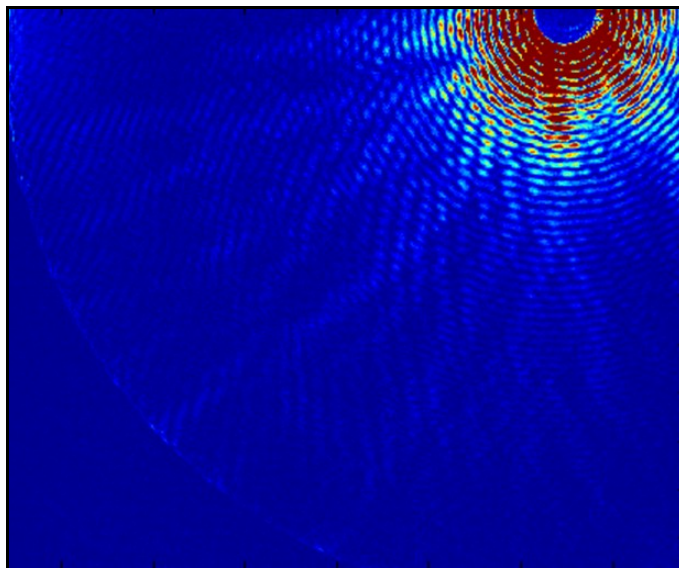


Figura 3.20: Picchi di scattering generati dal pinhole

Seguendo la procedura su esposta è stato possibile ricavare il grafico di *Figura 3.21*.

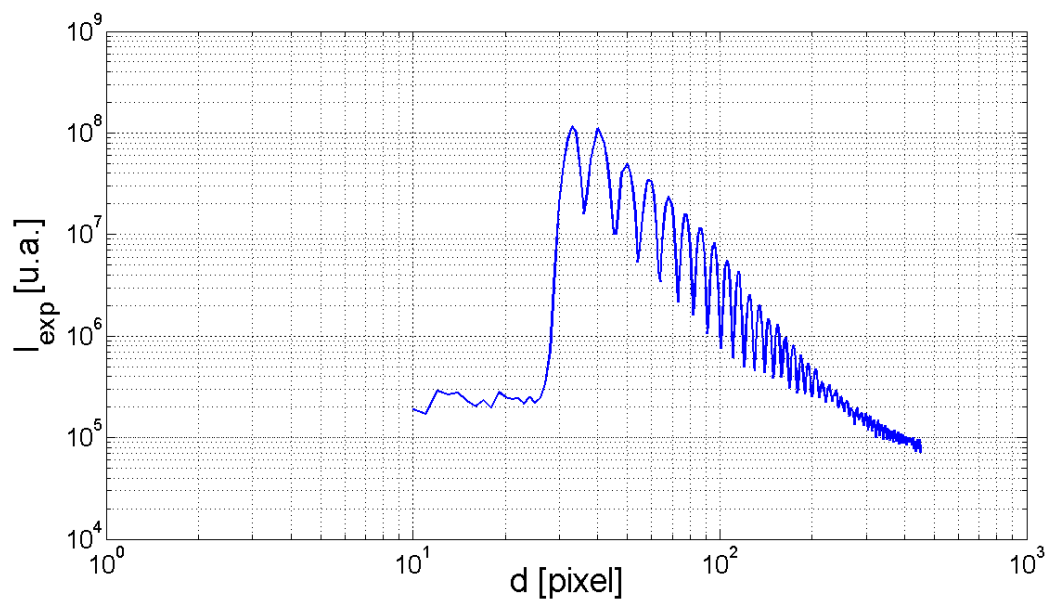


Figura 3.21: Intensità scatterata dal pinhole in funzione della distanza d dal centro di scattering

Poiché dal punto di vista degli effetti di scattering su un fascio laser un pinhole circolare si comporta come una particella sferica avente il suo stesso diametro si è potuto confrontare il grafico di *Figura 3.21* con quello teorico ricavato dallo scattering di Mie di una tale particella (*Figura 3.22*).

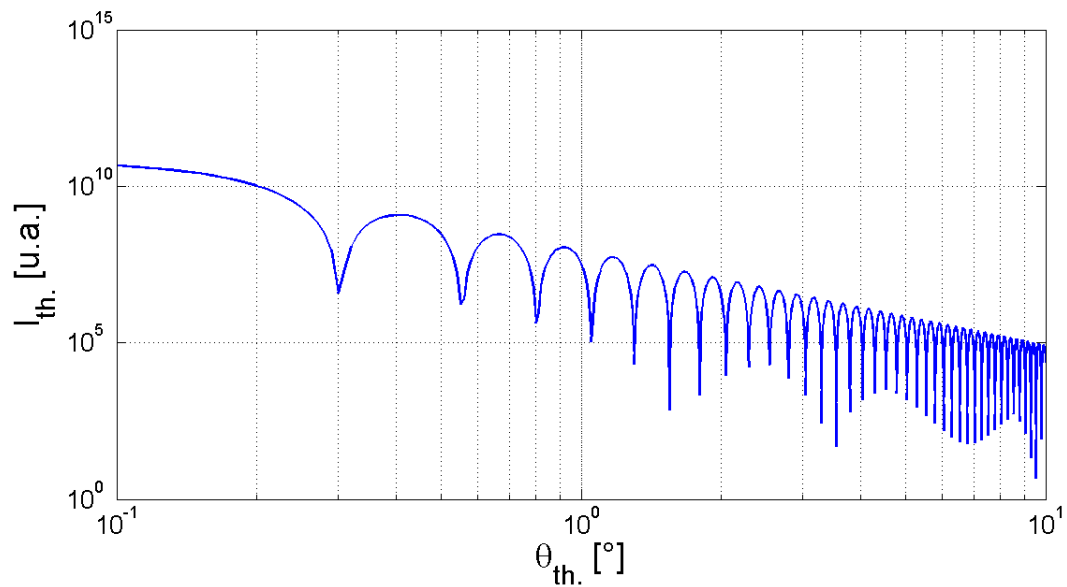


Figura 3.22: Scattering di Mie generato da un particella sferica di diametro $\varnothing = 150 \mu m$

Facendo corrispondere i picchi nei due grafici si è ricavata la seguente relazione tra l'angolo di scattering e la distanza espressa in pixel:

$$\theta = 0.024 * d, \quad (3.6)$$

dove il coefficiente angolare di tale retta rappresenta il fattore di trasformazione (*Figura 3.23*).

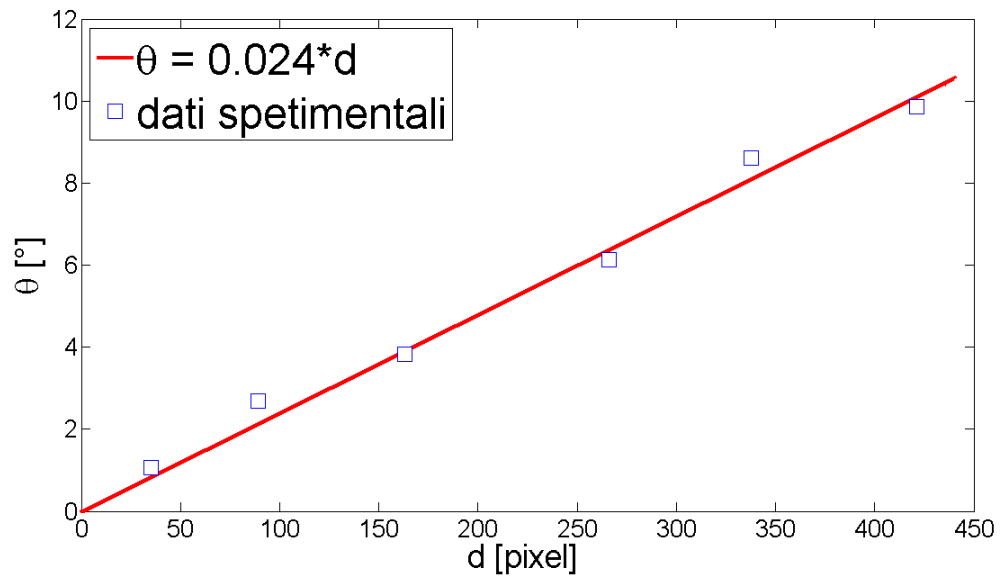


Figura 3.23: Relazione tra l'angolo di scattering e la distanza in pixel dal centro di scattering

CAPITOLO IV

Risultati sperimentali

4.1 Microscopia Ottica

Nell'interpretazione quantitativa dei risultati sperimentali ottenuti dall'analisi ottica, la prima considerazione da fare deriva dalla semplice osservazione delle immagini raccolte nei primissimi istanti della separazione di fase. Le immagini corrispondenti ai primi 6 secondi del processo non mostrano la presenza di alcuna struttura all'interno della soluzione. Soltanto in seguito a questo breve intervallo temporale cominciano ad apparire piccole strutture sferiche (*droplets*) le cui dimensioni aumentano al passare del tempo. Tutto ciò è in accordo con quanto accade nei primi istanti di un processo di separazione di fase di tipo viscoelastico, e cioè con la presenza di un periodo di incubazione, il cosiddetto *frozen period*, che precede la formazione di sfere ^[8]. Per quanto detto la presenza di queste sfere indica il formarsi di due fasi distinte all'interno del sistema, una appunto ricca di polimero ed un'altra povera di polimero, ovvero ricca in solvente. Dal fatto che le dimensioni delle molecole di polimero siano molto più grandi e che quindi esse siano molto meno mobili rispetto alle molecole di solvente risulta che queste ultime hanno una maggiore facilità di nucleare e di

formare *droplets*. Tenuto conto del fatto che i valori degli indici di rifrazione del polistirene e del cicloesano sono pari rispettivamente a $n = 1.55-1.59$ e $n = 1.42$, e del fatto che, dall'osservazione ottica, i *droplets* presentano un indice di rifrazione inferiore rispetto a quello della matrice in cui sono immersi, si può appunto affermare che i *droplets* stessi rappresentano proprio la fase ricca in solvente ^[12].

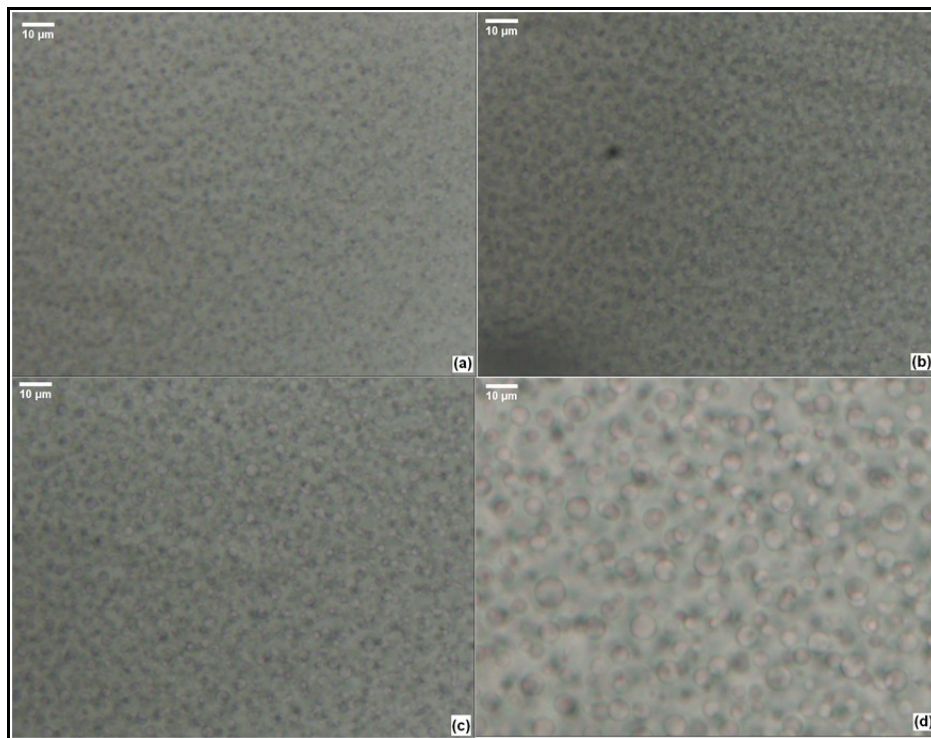


Figura 4.1: Evoluzione dei *droplets* negli istanti temporali: (a) $t = 376s$; (b) $t = 766s$; (c) $t = 1106s$; (d) $t = 1240s$;

Con l'ausilio del programma di analisi immagini, ImageJ, e seguendo la procedura in tre punti esposta nel paragrafo 3.2.1, è stato possibile calcolare l'evoluzione temporale dei raggi r di tali sfere. Dai risultati si evince chiaramente la presenza di tre diversi regimi di crescita, che indicheremo come regime *II*, *III*

e *IV* (Figura 4.3), avendo indicato come regime *I* il *frozen period*. Il loro aumento di dimensioni risponde alla necessità di minimizzare l'energia interfacciale tra le due fasi in formazione.

Nelle Figure 4.1 e 4.2 possiamo vedere una successione di immagini indicative della evoluzione del nostro campione.

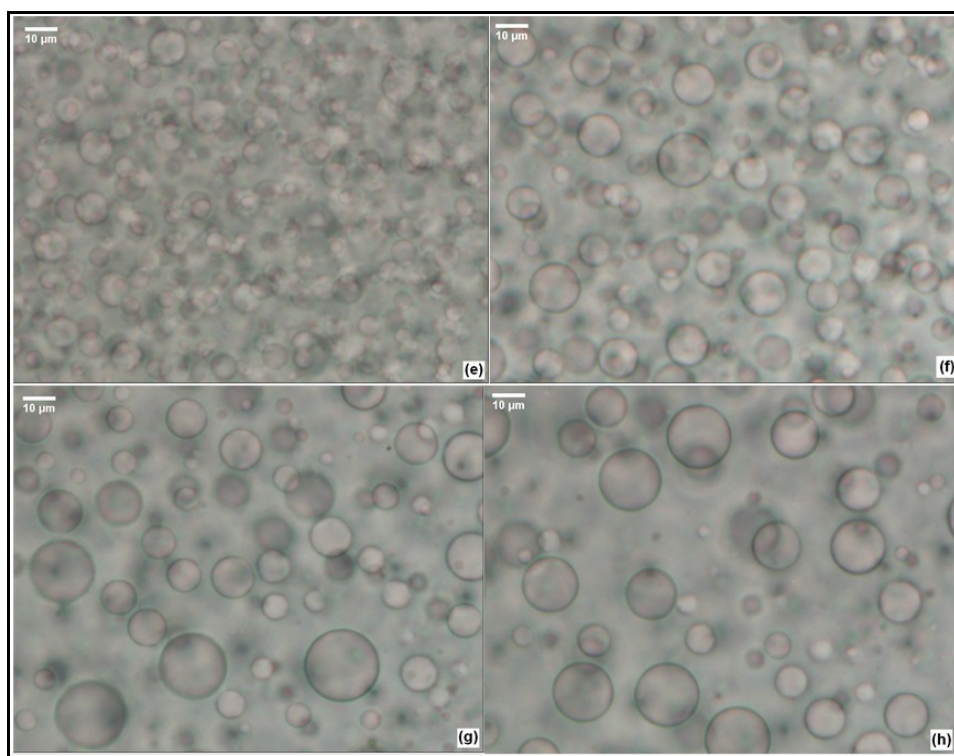


Figura 4.2: Evoluzione dei *droplets* negli istanti temporali: (e) $t = 2350s$; (f) $t = 3310s$; (g) $t = 4630s$; (h) $t = 7780s$;

Tali regimi corrispondono ai seguenti intervalli:

$$\begin{cases} t_{II} \in [20, 800]s ; \\ t_{III} \in [800, 1900]s ; \\ t_{IV} \in [1900, 7800]s ; \end{cases}$$

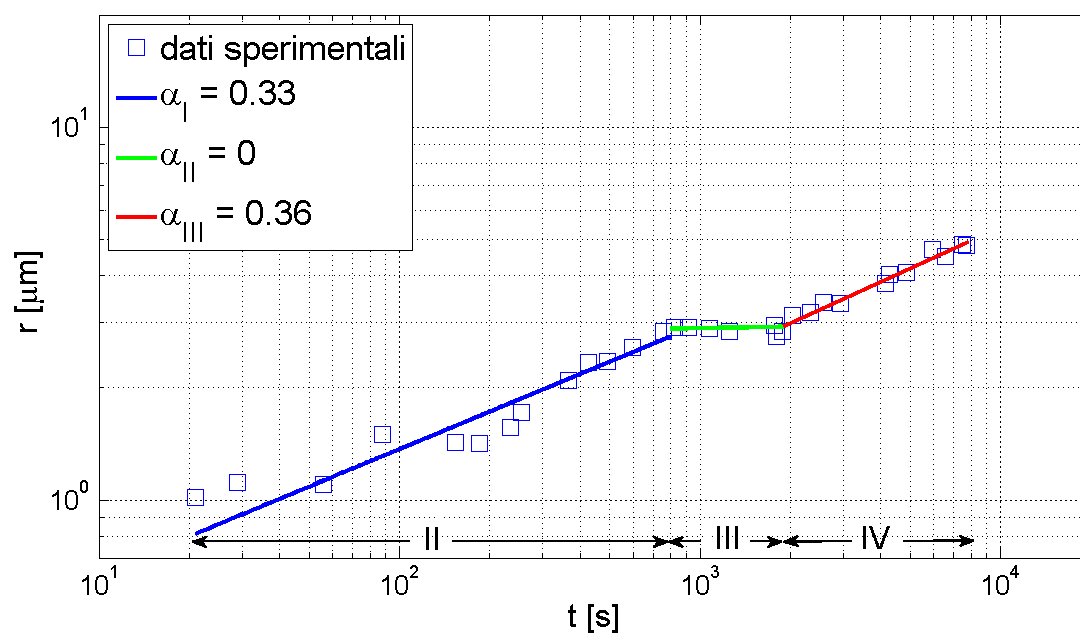


Figura 4.3: I tre regimi di crescita.

L'evoluzione temporale in ciascun tratto può essere formalizzata con la legge a potenza:

$$r = at^\alpha \quad (4.1)$$

dove α rappresenta l'esponente di crescita. Questa relazione può anche essere espressa in termini del vettore d'onda corrispondente al massimo dell'intensità

scatterata (q_m) se si tiene conto del legame di inversa proporzionalità che esiste tra la dimensione caratteristica del dominio r e tale vettore:

$$q_m \sim t^{-\alpha}, \quad (4.2)$$

L'espressione (4.2) è la forma che si presenta solitamente in studi spettroscopici di *particle sizing*, ovvero nell'analisi delle dimensioni di particelle microscopiche. Nella prima fase, indicata in *Figura 4.3* con *II*, la pendenza della equazione, che indica la velocità con cui i domini aumentano le loro dimensioni, assume un valore pari a:

$$\alpha_{II} = 0.33.$$

Successivamente a questa fase di crescita, in corrispondenza del tempo $t \sim 800$ secondi si ha un repentino blocco nell'aumento delle dimensioni delle sfere, ad un valore approssimativo di $3 \mu m$. Questa fase di *pinning* prosegue per una durata di circa 20 minuti. Infine, per tempi superiori a $t \approx 2000$ secondi e fino alla fine delle prove sperimentali ($t_{test} = 2 ore$), la velocità di crescita dei *droplets* riassume un valore diverso da zero. Il valore di α ottenuto dall'interpolazione è $\alpha_{IV} = 0.36$.

La presenza di questi regimi è in accordo con un meccanismo di nucleazione e crescita di tipo viscoelastico in cui la fase nucleata è quella ricca di solvente e non quella minoritaria ricca in polimero (così come presuppone una separazione

di fase “normale”). Quest’ultima costituisce invece un network che ingloba le gocce di solvente ^[8]. La possibilità che anche la fase minoritaria, possa formare una struttura tridimensionale è una peculiarità delle separazioni di fase di tipo viscoelastico, nota come *phase inversion*. Dati qualitativamente simili sono stati ottenuti in letteratura anche su blend polimeriche ^[13]. Durante il primo regime di crescita l’aumento delle dimensioni dei *droplets* avviene attraverso la diffusione di molecole di solvente dalla matrice ricca in polimero verso l’interno delle sfere stesse (Figura 4.4). Questo passaggio è il meccanismo tramite il quale il sistema tende a raggiungere la condizione di equilibrio.

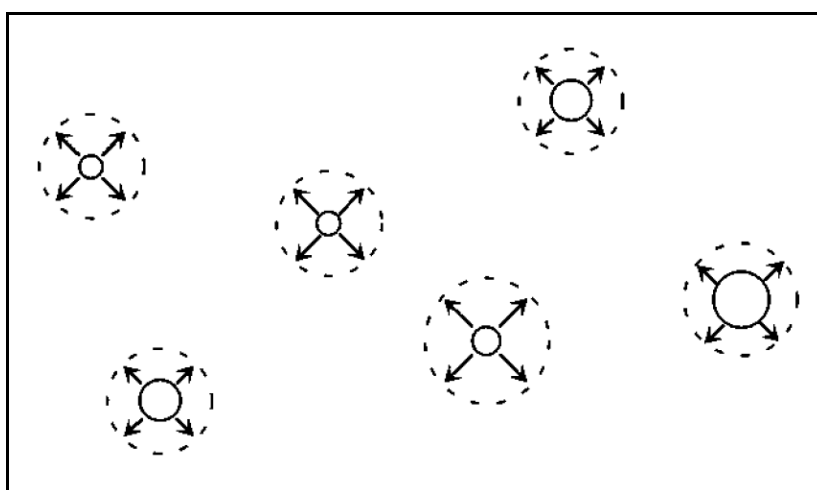


Figura 4.4: Accrescimento dei *droplets* per "assorbimento"; l'aumento delle dimensioni avviene in maniera isotropa

Da analoghi studi scientifici risulta che, durante il regime *II* il sistema non è ancora in condizioni di equilibrio, ovvero le fasi in formazione non hanno ancora raggiunto le concentrazioni finali. Il valore dell'esponente di scala α che

caratterizza questa fase è compreso nel range $[0.32-0.37]$, quindi i valori ottenuti nei nostri esperimenti ricadono in quest'intervallo. Nell'altra fase di crescita, corrispondente al regime IV , le dimensioni delle sfere crescono con una diversa velocità, caratterizzata da valori nell'intervallo:

$$\alpha \in [0.25-0.33];$$

Poiché in questo regime sussiste l'uguaglianza $\alpha = 3\beta$ il sistema si trova in condizioni di equilibrio e quindi il meccanismo che determina l'ulteriore accrescimento delle sfere non può essere il passaggio molecolare su descritto, la cui *driving force* era rappresentata proprio dall'aumento delle fluttuazioni di concentrazione tra le due fasi. Il meccanismo di accrescimento è invece uno dei due meccanismi di *coarsening* che caratterizzano i pattern di tipo *droplet* ^[14]. Tali meccanismi sono il meccanismo di evaporazione-condensazione, meglio noto come *Ostwald ripening*, oppure il meccanismo di coalescenza browniana. Quest'ultimo è dovuto alla collisione per agitazione termica e alla conseguente fusione tra *droplets*. Per entrambi questi meccanismi vale la seguente legge a potenza:

$$r^3 = k_d (k_B T / 5\pi\eta) t, \quad (4.3)$$

ovvero:

$$r \propto t^{1/3} \quad (4.4)$$

In questa relazione k_d è una costante, k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta, η è la viscosità e t è il tempo della separazione di fase. L'unica differenza tra i due meccanismi è relativa al fatto che soltanto la coalescenza browniana dipende dalla frazione di volume della fase minoritaria Φ_d , e questa dipendenza è contenuta in k_d ($k_d = 12\Phi_d$). L'interpretazione teorica dell'Ostwald ripening dovuta a Lifshitz, Slyozov e Wagner (*meccanismo LSW*) si basa sul fatto che le particelle più piccole, essendo più solubili a causa della loro maggiore curvatura, si disciolgono più facilmente in soluzione rilasciando il loro contenuto di solvente che, diffondendo attraverso la matrice, precipita successivamente sulle particelle di dimensioni maggiori (*Figura 4.5a*). Tuttavia questo meccanismo si presenta soltanto nel caso di sistemi fortemente off-critici e soltanto quando tra i *droplets* vi è una differenza di dimensione.

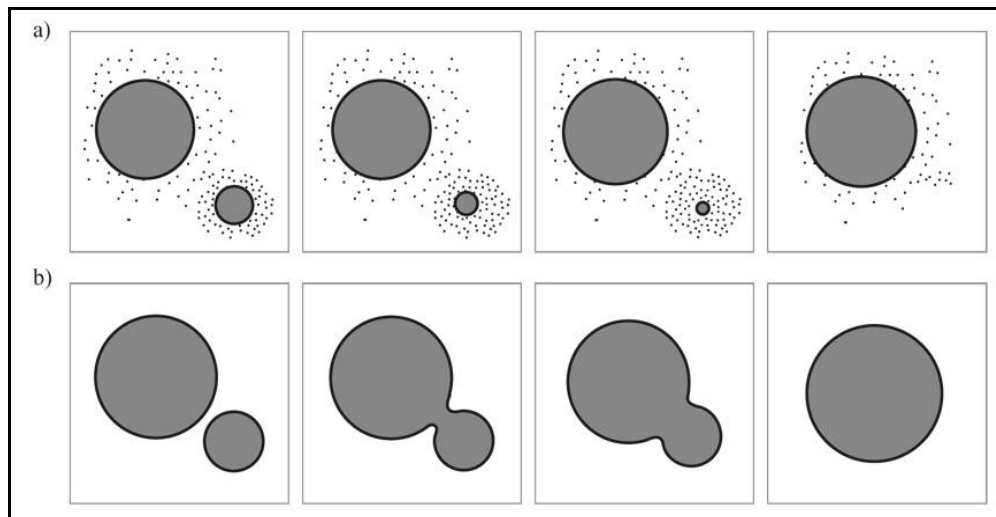


Figura 4.5: a) *Ostwald ripening*; b) *coagulazione browniana*;

La teoria della coagulazione browniana è stata invece sviluppata in larga parte da Smoluchowski ed è per questo motivo che è anche nota come *Smoluchowski ripening* (*Figura 4.5b*). Da questa teoria risulta che la variazione nel tempo della densità dei *droplets* $n(t)$ è espressa dalla seguente equazione:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{2}Kn^2, \quad (4.5)$$

dove K esprime la velocità di collisione tra *droplets*, stimata come:

$$K = 16\pi Dr \quad (4.6)$$

(con D coefficiente di diffusione, r raggio del *droplet*). Quindi in questo meccanismo la variazione di n è proporzionale a:

$$n \sim t^{-1} \quad (4.7)$$

Le condizioni sperimentali in cui ci siamo posti nei nostri esperimenti sono quelle di quasi-criticità e ciò esclude la possibilità che si presenti il meccanismo di evaporazione-condensazione. In effetti dalla osservazione delle immagini salvate si ha l'evidenza soltanto del meccanismo LSW (*Figura 4.6*).

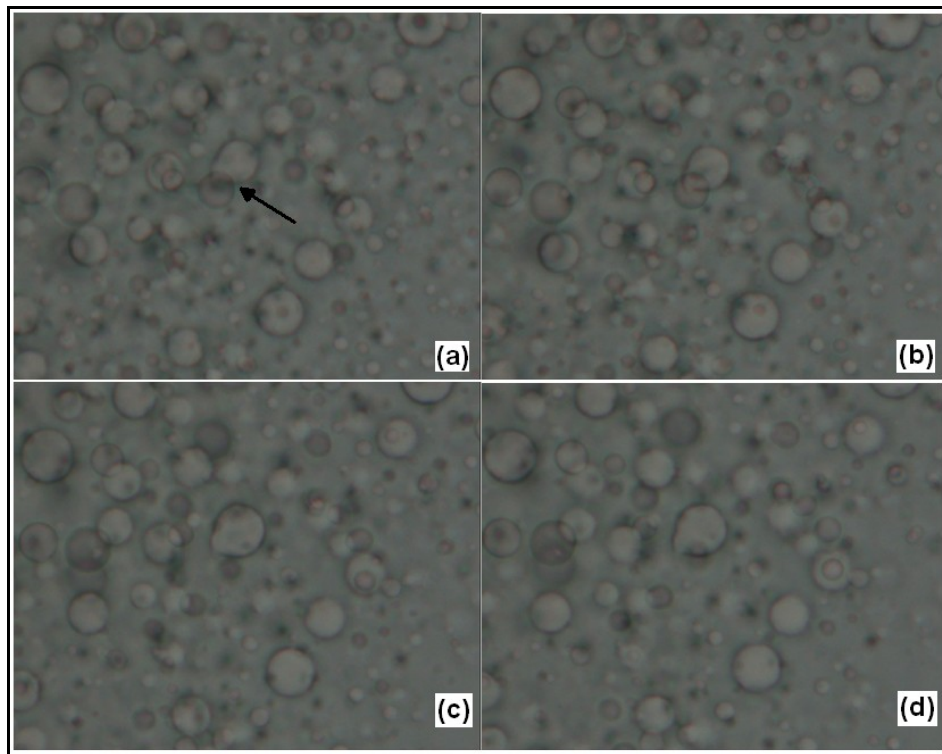


Figura 4.6: I frames (a) e (b) mostrano la sovrapposizione di due sfere; i frames (c) e (d) la fase di coagulazione browniana

In particolare durante la coalescenza dei *droplets* per moto browniano entrambe le sfere coinvolte nel processo subisce il fenomeno della *shape relaxation* dovuto alla tensione interfacciale. Questo fenomeno genera un campo di flusso che influisce anche sulla forma delle sfere prime vicine (*Figura 4.7*).

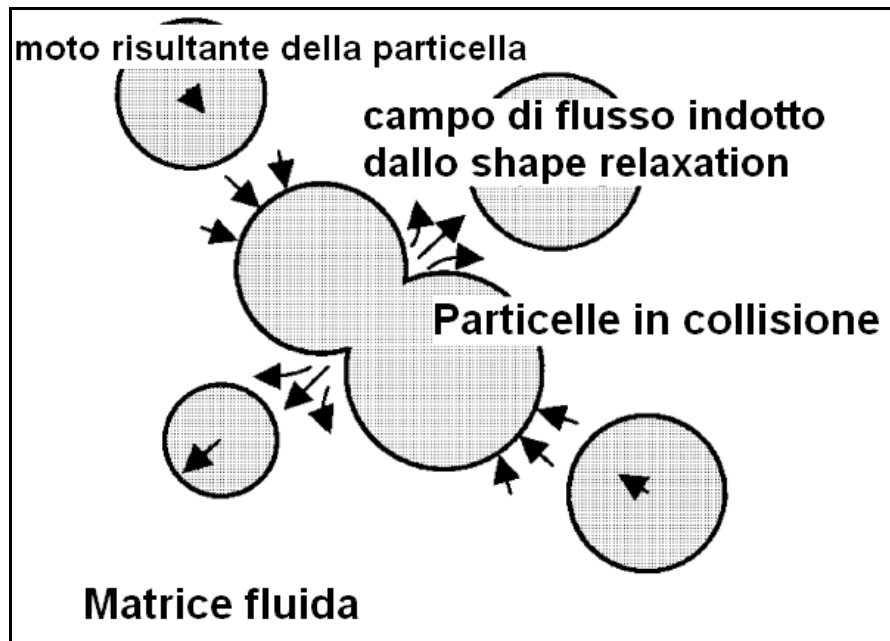


Figura 4.7: Rappresentazione schematica del processo di *phase relaxation*

Nella *Figura 4.8* è evidente come il campo di flusso prodotto dalle sfere *A* e *B* influisca sulla forma della sfera *C* ^[14].

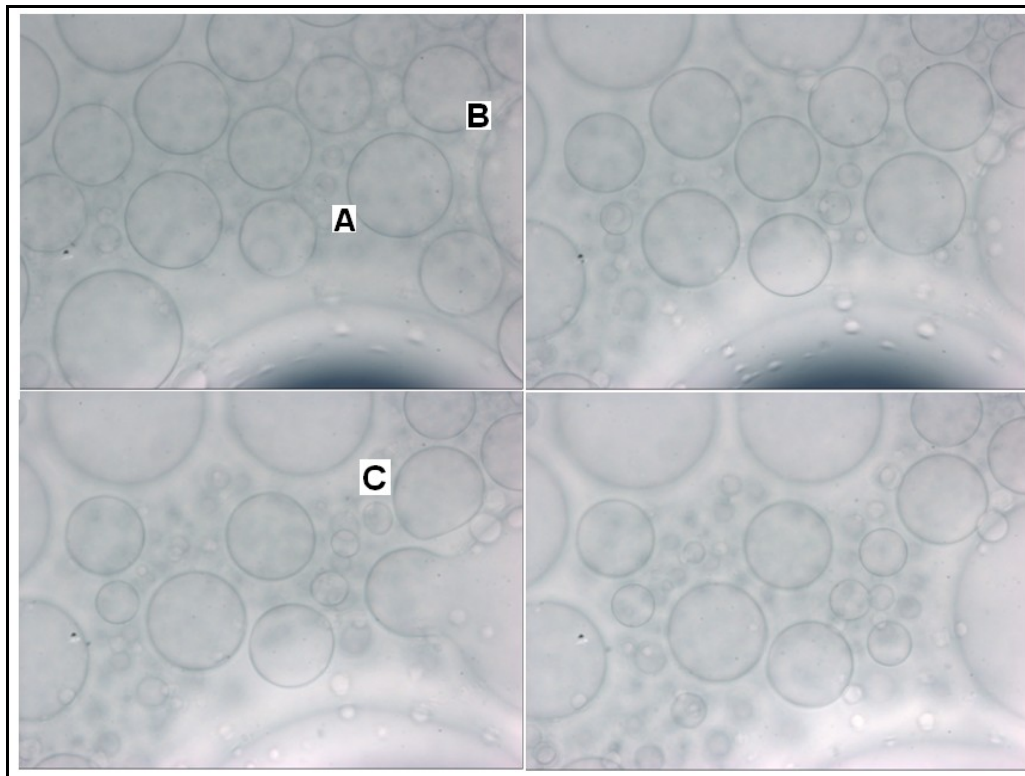


Figura 4.8: Effetto del campo di flusso generato dalle sfere A e B sulla sfera C;

Queste due fasi sono separate da un sostanziale blocco (*pinning*) nella crescita delle sfere. I valori di α ottenuti in questa fase sono in effetti molto piccoli e compresi tra un valore minimo pari a 0.04 ed un valore massimo pari a 0.18, a seconda della profondità del quench. L'interpretazione che si dà dell'esistenza del *pinning* è che esso rappresenti il regime di passaggio da un tipo di accrescimento ad un altro ed è per questo motivo che talvolta esso è indicato anche come *intermittency stage*.

Oltre alla determinazione del raggio dei *droplets* di cicloesano è stato possibile seguire l'evoluzione temporale del loro numero. In particolare si è proceduto con il calcolo di una densità numerica (*Figura 4.9*).

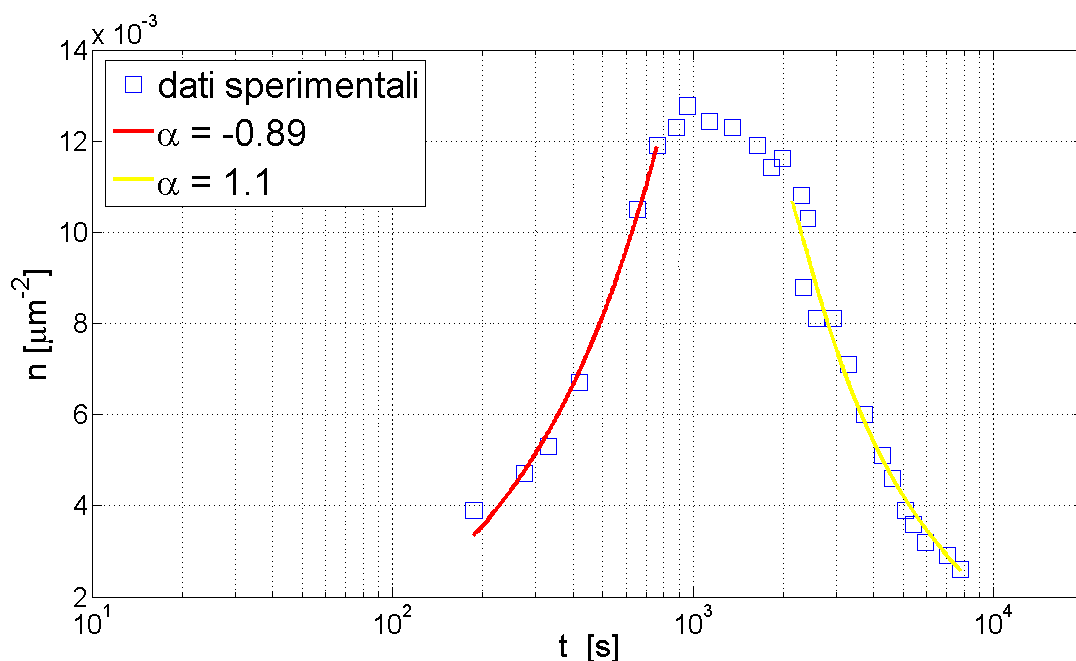


Figura 4.9: Variazione temporale della densità numerica dei *droplets*

Anche l'andamento $n(t)$ può essere formalizzato con una legge a potenza del tipo:

$$n \sim t^{-\alpha} \quad (4.8)$$

Gli intervalli temporali dei tre regimi evidenziati nella *Figura 4.9* si accordano con quelli trovati per la dipendenza $r(t)$. In effetti dopo il raggiungimento del massimo in un intorno di $t \approx 800s$ il numero di *droplets* si stabilizza ad un valore medio pari a $n \sim 12 \times 10^{-3} \mu m^{-2}$ per un tempo della durata di circa 1100 secondi. Il valore che il parametro α assume nel successivo *late stage* è molto prossimo ad 1 ($\alpha = 1.1$),

valore questo che caratterizza un meccanismo di coarsening per coalescenza browniana come risulta dalla equazione (4.7).

Le distribuzioni Gamma ricavate come visto nel paragrafo 3.2.1, sono state graficate in funzione del tempo in *Figura 4.10*. Questa figura mostra, in accordo con l'andamento dei raggi nel tempo, come la variazione delle curve di distribuzione avvenga secondo tre diversi regimi.

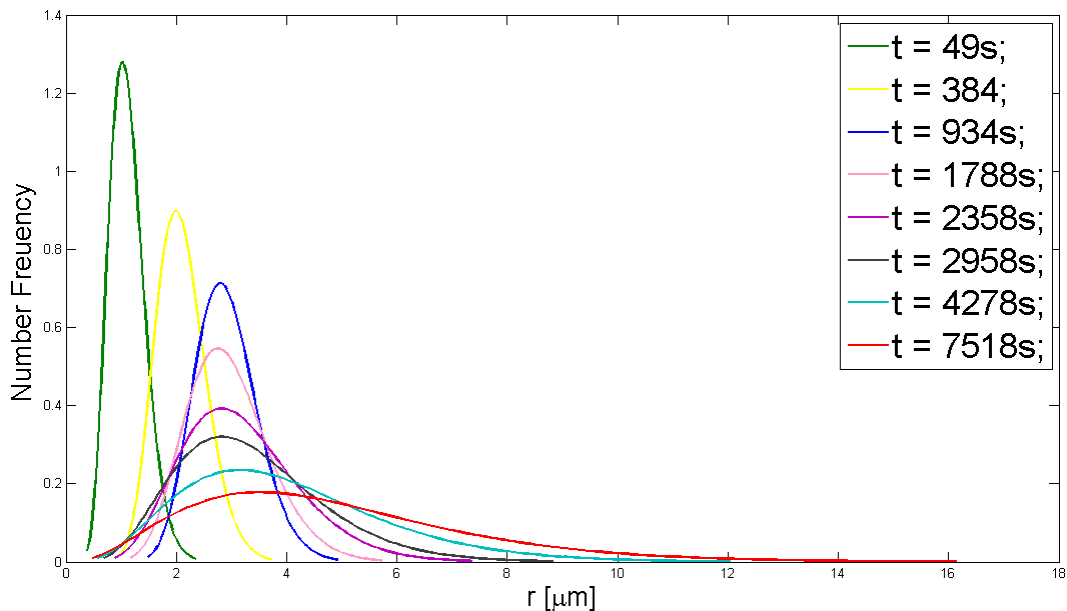


Figura 4.10: Distribuzioni Gamma calcolate a diversi istanti di tempo

Tuttavia quello che è interessante notare da un grafico di questo tipo è come l'ampiezza di queste curve, che è un indice del grado di polidispersità del sistema, aumenti nel tempo. Dal calcolo della deviazione standard (σ) si ottiene

l'andamento in *Figura 4.11*. Da questa figura è evidente come ad un tratto iniziale, corrispondente al regime *II*, caratterizzato da un aumento di σ molto lento segua un tratto in cui invece l'aumento è molto più rapido. Poiché nel regime *II* il sistema non è ancora in condizioni di equilibrio, si ha in questa fase la continua formazione di nuove sfere che determinano il debole aumento del valore della deviazione standard. Naturalmente il meccanismo di diffusione delle molecole di solvente dalla matrice all'interno dei *droplets* non influisce sul valore di σ .

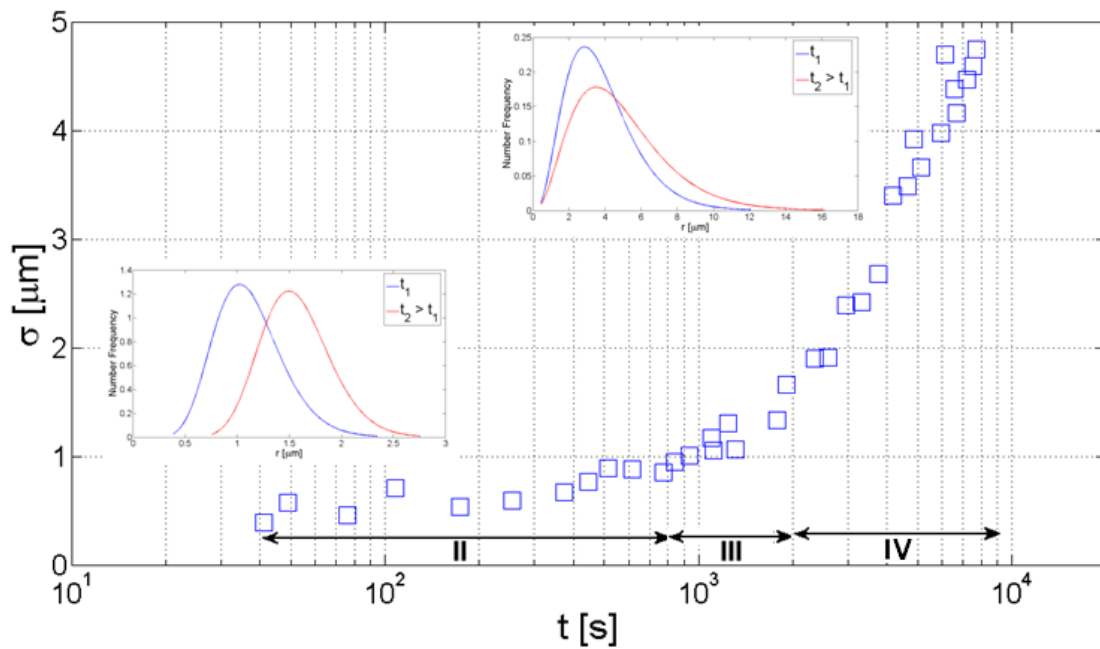


Figura 4.11: Variazione nel tempo della deviazione standard

Il grande valore della pendenza nel regime *IV* trova invece giustificazione nel fatto che la probabilità di collisione delle sfere è tanto maggiore quanto maggiore è il loro raggio (vedi relazione (4.6)) e che quindi soltanto le sfere più grandi coalescono.

L'ultimo dato che presentiamo è la variazione nel tempo dell'area per unità di volume occupata dai *droplets* di solvente Φ_{mean} (*Figura 4.12*). Per il calcolo di Φ_{mean} si è fatto uso della seguente relazione:

$$\Phi_{mean}(t) = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3(t) n(t), \quad (4.9)$$

dove $\bar{r}(t)$ rappresenta il valore medio dei raggi delle sfere all'istante di tempo t ed $n(t)$ la loro densità numerica nello stesso istante, così come calcolato nella *Figura 4.9*.

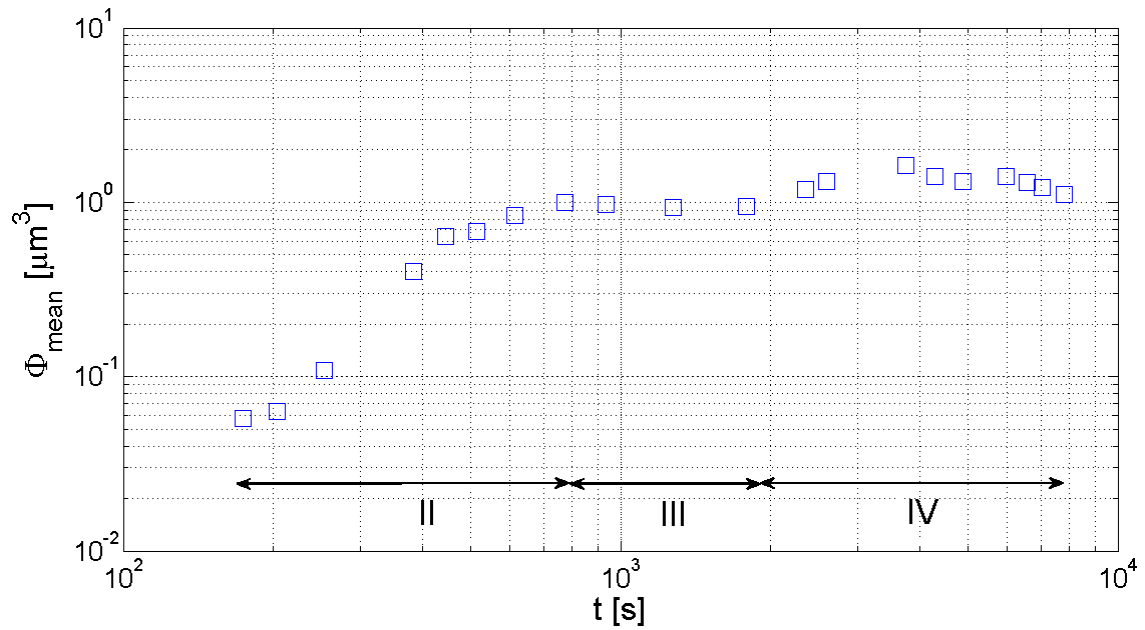


Figura 4.12: Variazione dell'area dei *droplets* di solvente per unità di volume

Da questo calcolo risulta come l'aumento del volume medio occupato dalla fase ricca in solvente avvenga esclusivamente nel regime *II*. Quest'aumento è dovuto sia all'accrescimento delle sfere in seguito al passaggio delle molecole di cicloesano dalla matrice all'interno delle sfere stesse, sia al fatto che, non avendo il sistema ancora raggiunto il suo stato di equilibrio, si ha la continua formazione di nuove sfere. Il fatto poi che il volume medio di solvente rimanga costante anche nell'ultimo regime di evoluzione, ovvero nel regime *IV*, è indicativo del raggiungimento di uno stato di equilibrio tra le due fasi della soluzione smiscelata.

4.2 *Static Light Scattering*

L'indagine spettroscopica del processo di separazione di fase in soluzioni polimeriche è stata condotta su una soluzione ternaria composta da acido polilattico (PLLA) – Diossano – Acqua. Abbiamo già descritto in dettaglio nel capitolo precedente il setup utilizzato nei nostri esperimenti di *static light scattering*, in questo capitolo descriveremo invece l'analisi dei dati sperimentali e la loro interpretazione. Tali dati sono stati ottenuti analizzando le immagini acquisite dalla camera CCD. L'osservazione di tali immagini mostra come, a partire da un certo istante di tempo in poi, si abbia la formazione di una caratteristica struttura ad anello i cui punti rappresentano la zona più luminosa dell'immagine stessa, ovvero quella in cui è maggiore il numero di fotoni incidenti (*Figura 4.13*).

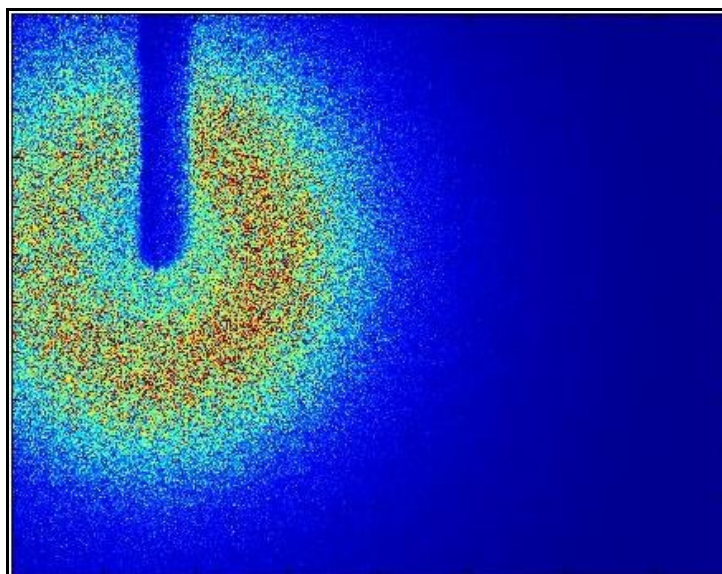


Figura 4.13: Tipica struttura ad anello

Come noto dalle interazioni radiazione-materia, lo scattering della luce dipende dal tipo di materiale scatterante, ovvero dalle sue caratteristiche intrinseche oltre che dalla sua forma e dimensione. Quindi l'ottenere un'immagine di scattering che evidenzia una struttura regolare è indicativo del formarsi di domini all'interno del campione. Si nota come, man mano che la separazione di fase procede, tale anello subisca un aumento del valore della sua intensità, rispetto al background, ed una diminuzione del suo raggio (*Figura 4.14*).

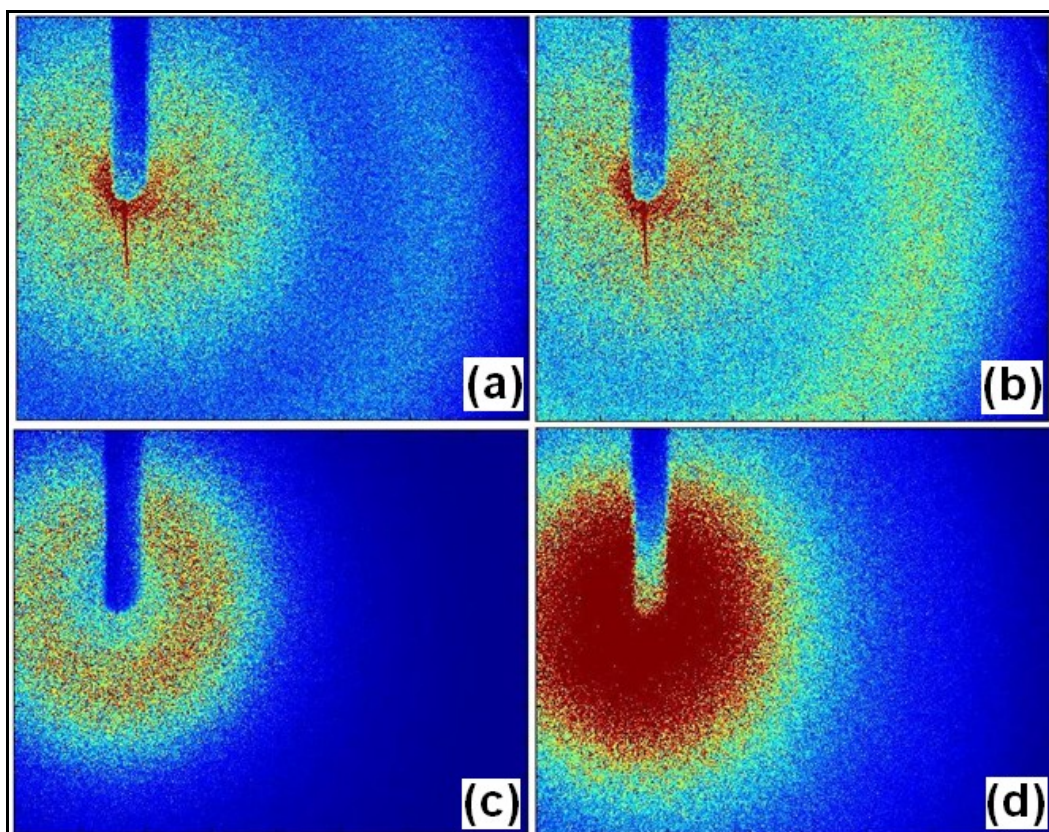


Figura 4.14: (a) formazione dell'anello; (b) aumento dell'intensità; (c) e (d) diminuzione del raggio dell'anello;

Studiare quindi l'evoluzione nel tempo di questa struttura fornisce informazioni sulla evoluzione nel tempo dei domini interni al sistema. L'analisi di queste immagini ci ha permesso di quantificare come l'intensità luminosa variasse in funzione dell'angolo θ , ovvero del vettore d'onda di scattering q , ed in funzione del tempo, in modo da ottenere i cosiddetti *profili di scattering* $I(q, t)$. Da tali curve è stato poi possibile ricavare, per ogni istante di tempo, il massimo dell'intensità scatterata $I_m(t) \equiv I(q_m, t)$, ed il vettore d'onda ad esso corrispondente, $q_m(t)$. Quindi in un grafico $I(q, t)$ la curva subisce sia uno *shift* lungo l'asse delle ascisse, sia uno *shift* lungo l'asse delle ordinate (vedi *Figura 4.15*).

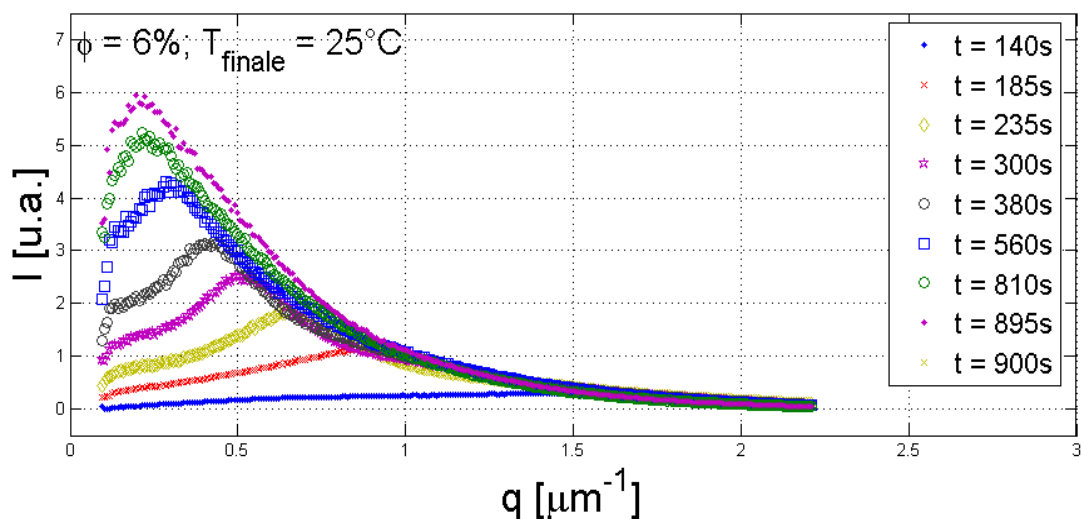


Figura 4.15: Evoluzione temporale della curva $I(q, t)$

Per tutti i campioni analizzati gli andamenti ottenuti della variazione nel tempo del picco di scattering e del corrispondente vettore d'onda, mostrano la presenza di

più regimi di crescita. In *Figura 4.16* si riportano gli andamenti di q_m in funzione del tempo. Ad un regime iniziale (regime *I*), in cui non si ha sostanziale variazione del valore di q_m , ne segue un altro (di seguito regime *II*) in cui la diminuzione di q_m avviene con una pendenza pari ad $\alpha = 0.4$. Infine in corrispondenza del tempo $t \approx 400$ secondi si ristabilisce una situazione di blocco nella variazione di q_m . Il valore di α ottenuto nel regime *II* ricade nel range di valori che caratterizzano un processo di separazione di fase di natura viscoelastica: $\alpha \in [0.32 - 0.37]$ ^[13].

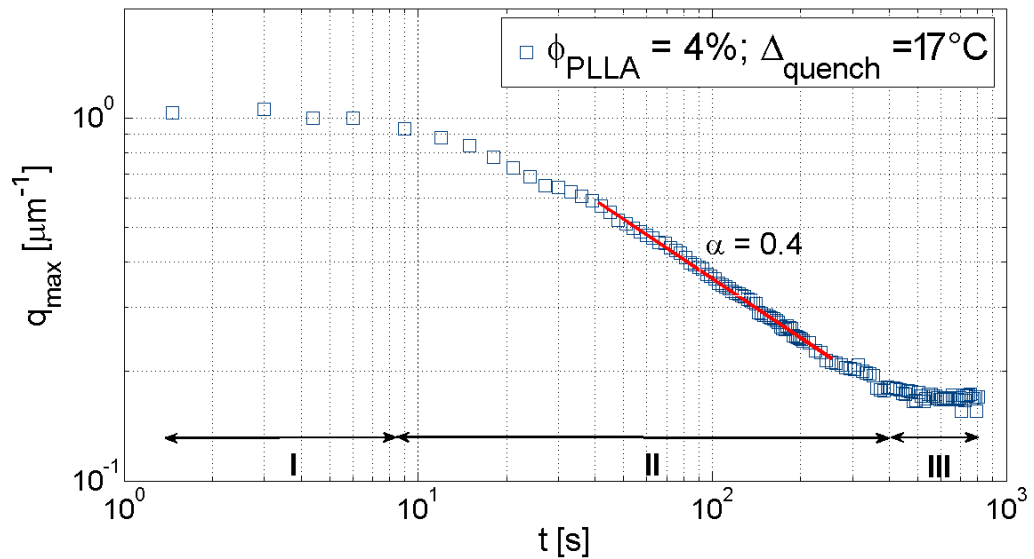


Figura 4.16: Dipendenza dal tempo di q_m

Ai tre regimi descritti per $q_m(t)$ ne corrispondono altrettanti nel caso della variazione temporale di $I_m(t)$. Tuttavia in questo caso si ha un aumento dell'intensità non soltanto nel regime *II* ma anche in quello iniziale *I* (*Figura 4.17*). Soltanto nell'ultimo tratto (*regime III*) si presenta una situazione in cui non vi è variazione dell'intensità del picco.

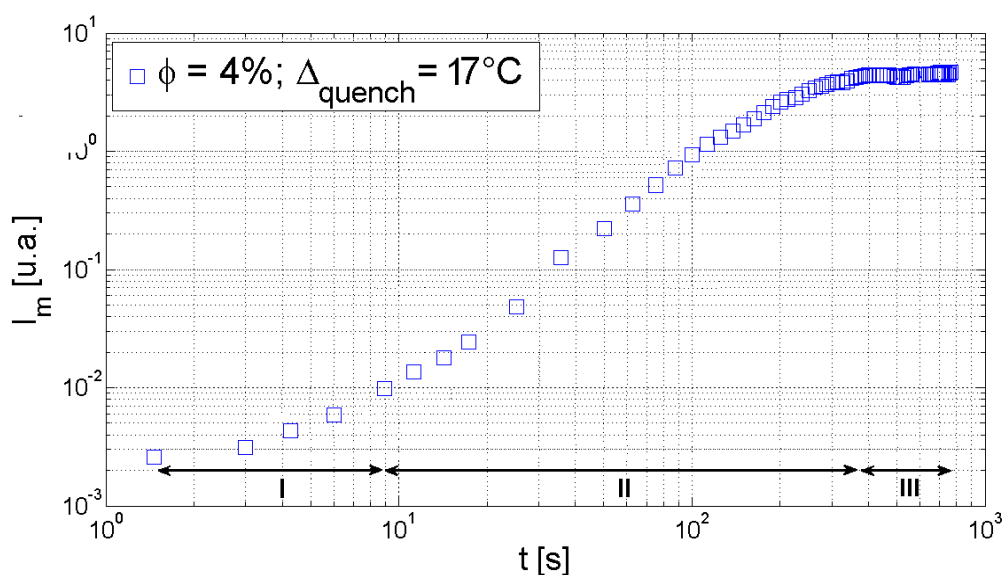


Figura 4.17: Dipendenza dal tempo di $I_m(t)$

Le evoluzioni temporali dei *picchi di scattering* e dei loro vettori d'onda sono regolate dalle seguenti leggi a potenza:

$$q_m(t) \sim t^{-\alpha} \quad (4.10)$$

e

$$I_m(t) \sim t^\beta \quad (4.11)$$

Da queste equazioni risulta che i valori dei coefficienti di scala α e β sono fondamentali per caratterizzare l'evoluzione temporale delle strutture all'interno del sistema in fase di smiscelazione. Tuttavia in un'indagine di questo tipo spesso si introduce il concetto di funzione di struttura scalata $F(x, t; T)$, definita come:

$$F(x, t; T) \equiv q_m(t; T)^d I(x, t; T) \quad (4.12)$$

dove T è la temperatura assoluta, d è la dimensionalità della struttura di scattering ed x rappresenta il vettore d'onda scalato:

$$x \equiv q/q_m(t; T) \quad (4.13)$$

Nel caso tridimensionale ed in base alle leggi a potenza (4.10) e (4.11) la definizione di funzione di struttura scalata può essere riscritta nella forma:

$$F(x, t) = t^{-3\alpha} t^\beta = t^{-3\alpha+\beta} \quad (4.14)$$

L'importanza della funzione $F(x, t; T)$ consiste nel fatto che essa, per come è definita, fornisce informazioni tanto sulla evoluzione temporale del vettore d'onda $q_m(t; T)$, tanto sulla evoluzione spazio-temporale della funzione di scattering $I(x, t; T)$. Tenuto conto del fatto che l'intensità scatterata può essere espressa come:

$$I(q, t; T) = \langle \eta(t, T)^2 \rangle q_m(t)^{-3} S(x, t) \quad (4.15)$$

sostituendo quest'ultima relazione nella (4.14) si ottiene:

$$F(x, t) = \langle \eta(t)^2 \rangle S(x, t) \quad (4.16)$$

Le grandezze presenti nella precedente relazione sono:

- $\langle \eta(t)^2 \rangle$: fluttuazioni quadratiche medie dell'indice di rifrazione;
- $S(x,t)$: funzione di forma, che caratterizza la forma delle strutture in formazione;

In particolare il concetto di fattore di struttura permette di fare la seguente considerazione sulla modalità di crescita delle strutture in formazione all'interno del sistema. In tutti quei casi in cui tra i coefficienti di scala sussiste l'uguaglianza $\beta = 3\alpha$, l'espressione (4.14) risulta indipendente dal tempo e quindi, dalla (4.16), risulta che né le fluttuazioni di concentrazione, né il valore della funzione di forma variano nel tempo. In altri termini ciò significa che il sistema si trova in uno stato di equilibrio e che le strutture crescono in modo auto-similare, ovvero la loro modalità di crescita si ripete su scale di ordini di grandezze diversi. Quando ciò accade funzioni di struttura a diversi tempi cadono su una stessa curva.

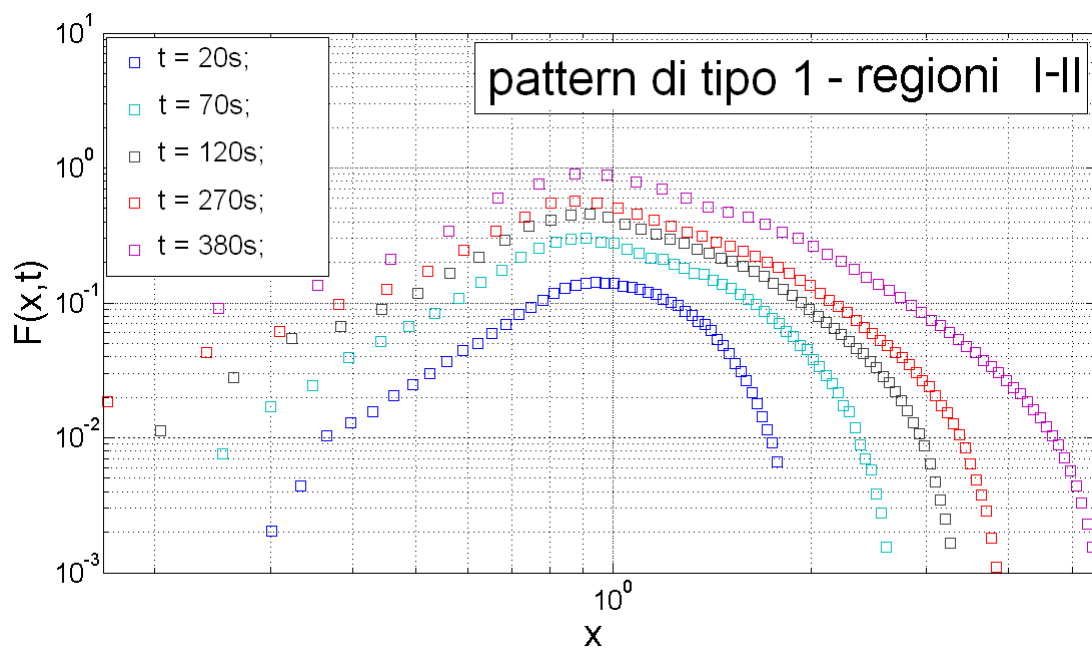
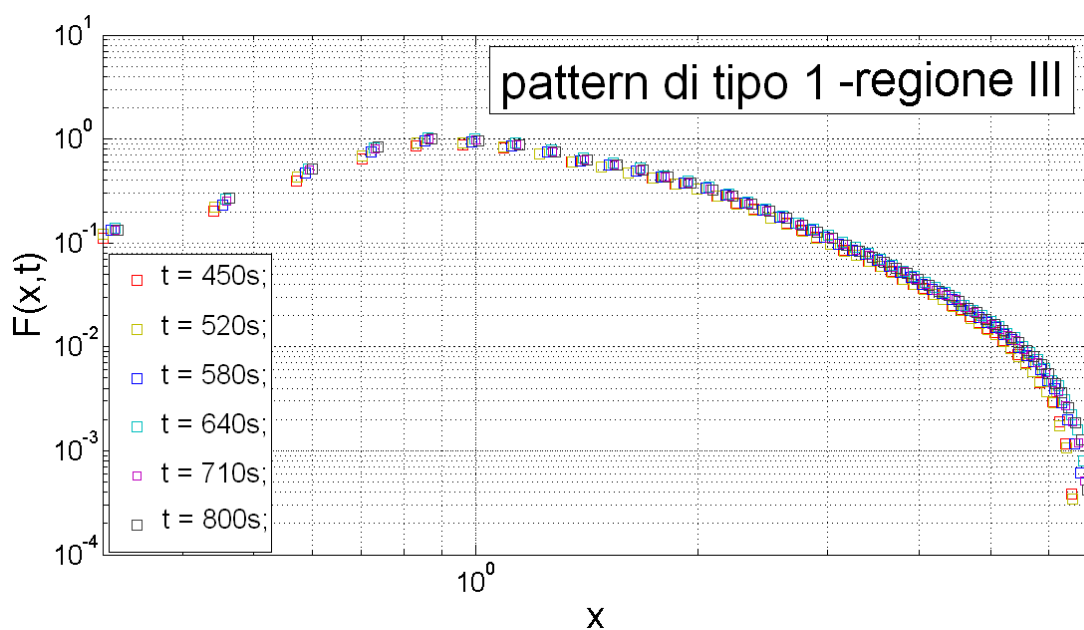
Poiché il campione ha componenti con mobilità notevolmente diverse, conseguenza della grande differenza tra le loro dimensioni, esso presenta un carattere dinamicamente asimmetrico. Questa sua caratteristica comporta che la fase polimerica, avente minore mobilità riesce solo molto lentamente a diminuire lo stress che in essa si genera in seguito alla formazione di legami tra i monomeri. Quindi in tali sistemi gli effetti viscoelastici influiscono profondamente sull'evoluzione del pattern.

Nel presentare i risultati dei nostri esperimenti ci riferiremo al set di campioni in *Tabella 4.1*.

Nome campione	$\phi_{PLLA}(\%)$	$\Delta T_{quench}(^{\circ}C)$
420	4	17
430	4	7
435	4	2
515	5	24
524	5	15
526	5	13
620	6	22
625	6	17
635	6	7
640	6	2

Tabella 4.1: Set di dati sperimentali

Dall'analisi della funzione di struttura scalata dei campioni analizzati risulta che, per alcuni, la sua evoluzione temporale segue un tipo di andamento, mentre per i restanti l'evoluzione è di natura diversa. Nelle *Figure 4.18* e *4.19* è riportato, per ciascuno dei tre regimi *I*, *II* e *III*, l'evoluzione di $F(x,t;T)$ che accomuna le prove 435, 635 e 640.


 Figura 4.18: Prima tipologia di pattern nei regimi *I* e *II*

 Figura 4.19: Prima tipologia di pattern nel regime *III*

Nelle *Figure* 4.20, 4.21 e 4.22 si presenta invece andamento della funzione fattore di struttura relativamente alla evoluzione delle misure fatte a 420, 430, 515, 524, 526, 620 e 625.

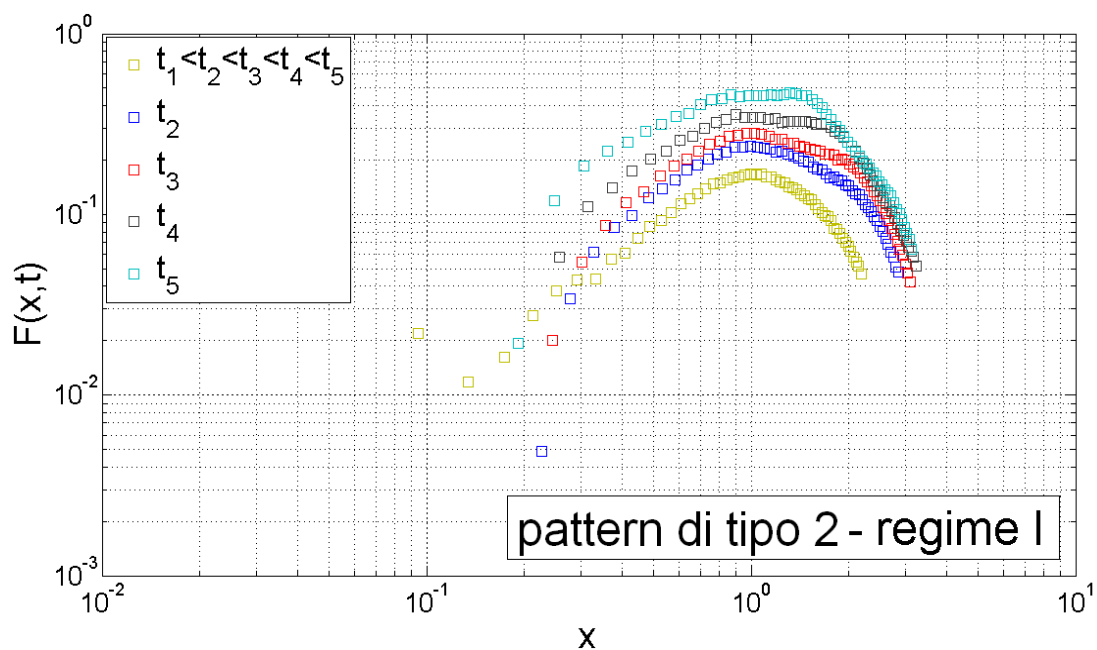


Figura 4.20: Seconda tipologia di pattern nel regime *I*

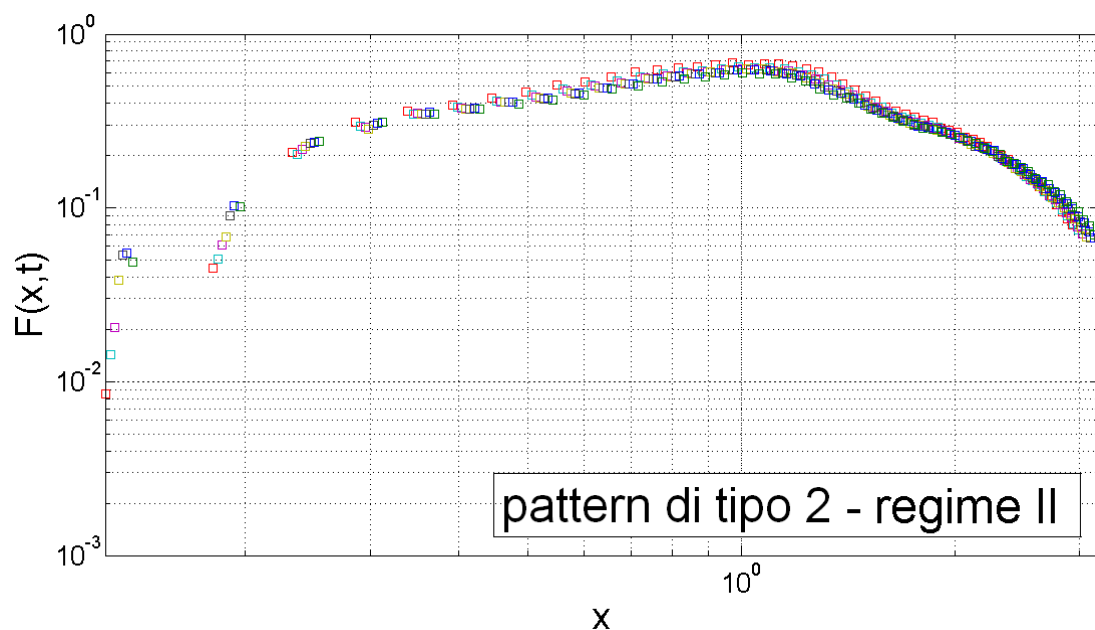


Figura 4.21: Seconda tipologia di pattern nel regime II

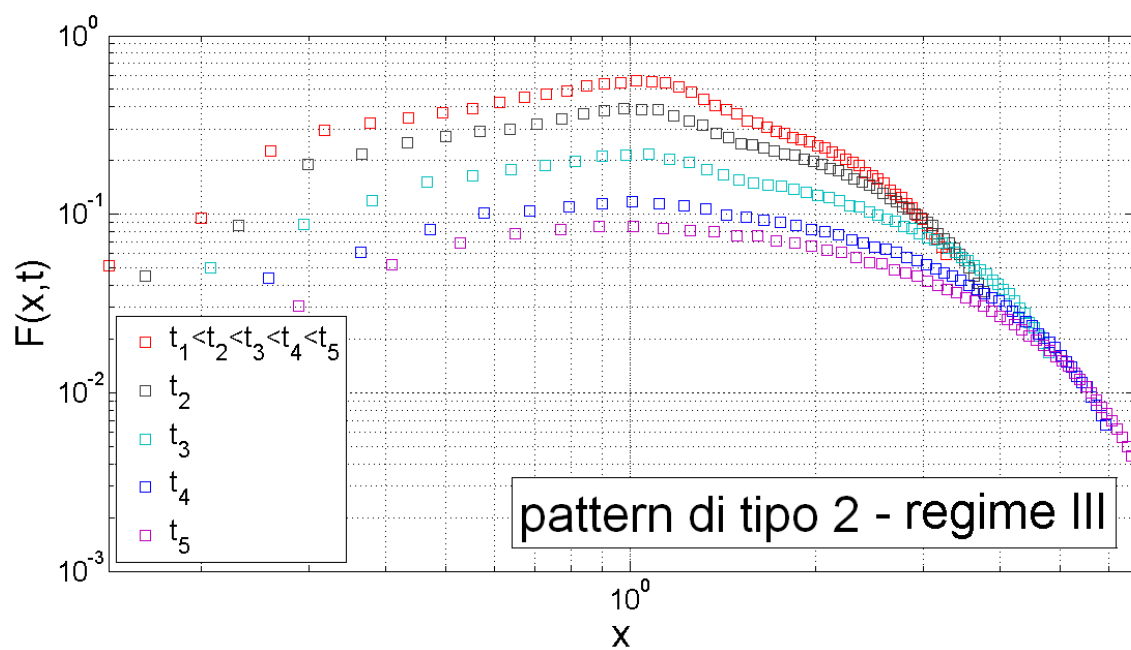


Figura 4.22: Seconda tipologia di pattern nel regime III

L'evidenza di due tipi di *pattern evolution* ci ha permesso di classificare i nostri campioni in due classi (*Tabella 4.2*).

<i>Classe</i>	<i>Campione</i>
1	"435" "635" "640"
2	"420" "430" "515" "524" "526" "625" "620"

Tabella 4.2: Classificazione dei campioni analizzati

Analizziamo singolarmente i comportamenti di queste due classi. Per tutti i campioni appartenenti alla *Classe 1* l'andamento della funzione di struttura scalata mostra nei regimi *I* e *II* un aumento in corrispondenza di ogni valore del vettore d'onda x , mentre per tutti gli istanti di tempo appartenenti al regime *III* la funzione $F(x, t)$ ricade su un'unica curva. Diverso è l'andamento dei campioni che appartengono alla *Classe 2*. Per essi il regime *I* presenta un aumento del valore della funzione di struttura scalata su tutto l'asse x , mentre i regimi *II* e *III* sono caratterizzati rispettivamente dalla presenza di una *master curve* e dalla diminuzione per ogni x del valore della $F(x, t)$.

Per poter interpretare questi andamenti bisogna tener conto della profondità del quench al quale i vari campioni sono stati sottoposti. In relazione al diagramma di fase per la miscela (Figura 4.23), si può osservare che i campioni appartenenti alla *Classe 1* sono tutti quelli più prossimi alla curva binodale, mentre per gli altri la profondità del quenching è maggiore.

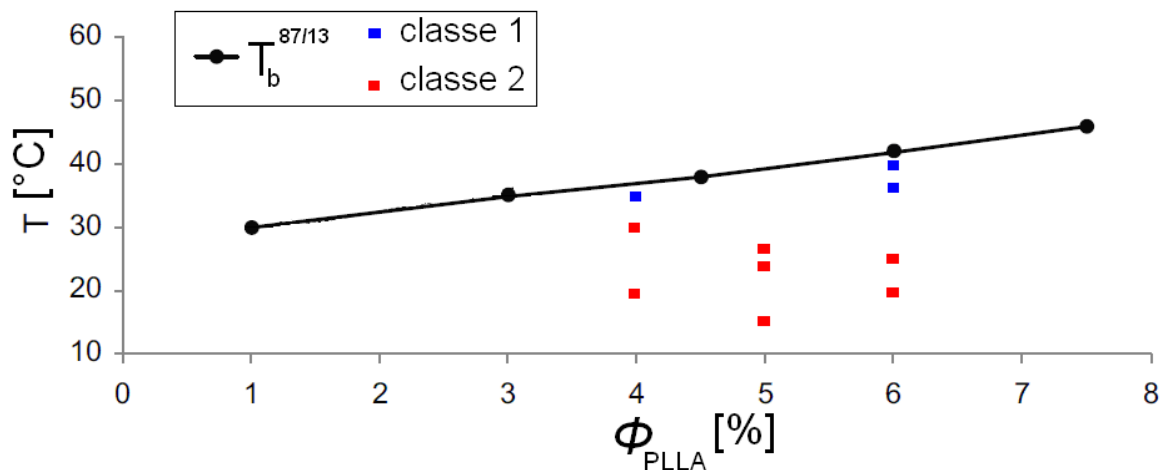


Figura 4.23: Porzione della curva spinodale della soluzione polimerica studiata per un opportuno range di valori di ϕ_{PLLA}

In effetti il legame funzionale tra le forze viscoelastiche e la temperatura comporta che un tale tipo di dipendenza influisca anche nell'evoluzione del pattern. Inoltre bisogna considerare il fatto che la soluzione analizzata si trova sempre in condizioni off-critiche. In particolare in essa i valori della

concentrazione di polimero sono sempre maggiori rispetto al suo valore critico: $\phi_c(PLLA) = 4\%$ ^[10], risultando perciò essa come la componente maggioritaria.

Nei casi di sistemi nelle condizioni off-critiche appena descritte ed in cui la temperatura finale del quench individua uno stato per cui sono poco influenti gli effetti viscoelastici (*shallow quench*), ovvero sistemi appartenenti alla *Classe 1*, la teoria prevede la formazione di *droplets* ricchi della fase minoritaria ^[13]. In questi casi durante l'evoluzione dei *droplets* avviene il passaggio da un meccanismo di accrescimento ad un altro, più in particolare da un meccanismo di crescita per

nucleazione ad un meccanismo di crescita per diffusione e coalescenza. Quindi la separazione di fase in questi casi avviene tramite un processo di *nucleation and growth*. Tale situazione è quanto abbiamo riscontrato nella parte relativa all'indagine al microscopio ottico dove la soluzione studiata era nelle stesse condizioni (polimero fase maggioritaria).

L'andamento che si presenta per i campioni appartenenti alla *Classe 2* è invece interpretabile con una separazione viscoelastica di tipo reticolare, quella che in molti studi è nota come *spongelike phase separation (SP)* ^[3]. In questo tipo di meccanismo la separazione avviene con la formazione di *droplets* ricchi della fase solvente immersi in una matrice ricca della fase polimero. In seguito all'aumento delle dimensioni dei *droplets* (con la conseguente progressiva

compressione della matrice polimerica) ed al rilassamento delle forze viscoelastiche (che garantiscono il legame tra le catene polimeriche) la struttura polimerica diventa instabile e quindi soggetta a rottura, a causa dell'instabilità idrodinamica. Anche in questi casi gli andamenti di $q_m(t)$ e di $I_m(t)$ presentano tre regimi di crescita, tuttavia la differenza con il caso degli *shallow quench* è evidente considerando la funzione $F(x,t)$.

Il carattere peculiare di un tale tipo di evoluzione, ovvero la rottura della struttura reticolata della fase polimerica e la conseguente formazione di *droplets* è stato interpretato con il meccanismo noto come PCT (*Percolation to Cluster Transition*) ^[15]. In tale meccanismo il regime *I* è interpretato come il regime in cui si ha la progressiva formazione della struttura polimerica percolata, mentre i

regimi *II* e *III* rappresentano, rispettivamente, le fasi di rottura di tale struttura e di formazione e crescita di *droplets* polimerici.

Un altro aspetto dell'influenza che gli effetti viscoelastici hanno sulla evoluzione dei pattern si evidenzia considerando l'andamento della $F(x,t;T)$ a grandi valori di x [$x \geq 10^0 \mu m^{-1}$], ovvero a piccoli valori delle dimensioni dei domini. L'intensità scatterata in tale regione è regolata dalla legge di Porod ^[16], la cui espressione matematica è:

$$I(q) \sim q^{-4} \quad (4.17)$$

oppure equivalentemente, in base al legame di diretta proporzionalità tra l'intensità scatterata e la funzione di struttura scalata, come:

$$F(q) \sim q^{-4} \quad (4.18)$$

In altri termini se la funzione $F(x,t;T)$ presenta una coda avente una pendenza pari a -4 , le due fasi smiscelate sono separate da un'interfaccia ben definita e non frastagliata. Inoltre lo stabilirsi di un tale regime, noto anche come *regime di Porod*, è accompagnato dalla presenza, in corrispondenza del valore $x = 2$, di una spalla. Poiché gli effetti viscoelastici rendono la struttura reticolata più

frastagliata a causa degli *entanglement* tra le catene polimeriche (*Figura 4.24*), è prevedibile che soltanto i campioni appartenenti alla *Classe 1*, quelli su cui le forze viscoelastiche sono meno influenti, seguano il *regime di Porod*.

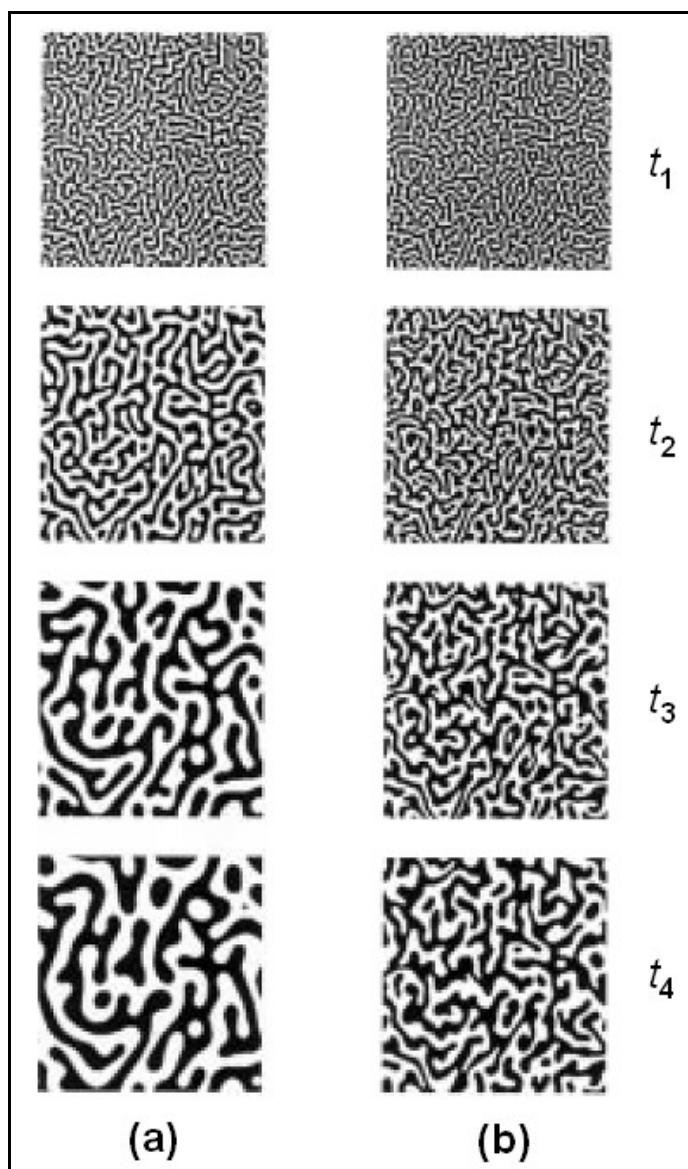


Figura 4.24: Evoluzione nel tempo di un: (a) sistema non *entangled*; (b) sistema *entangled*;

Da una analisi delle funzioni $F(x, t; T)$ è evidente come tutti e soli i campioni appartenenti alla *Classe 1* presentino nella fase finale dell'evoluzione (quando si è avuta la possibilità per l'interfaccia di formarsi) un andamento coerente con quanto previsto dalla legge di Porod (*Figura 4.25*).

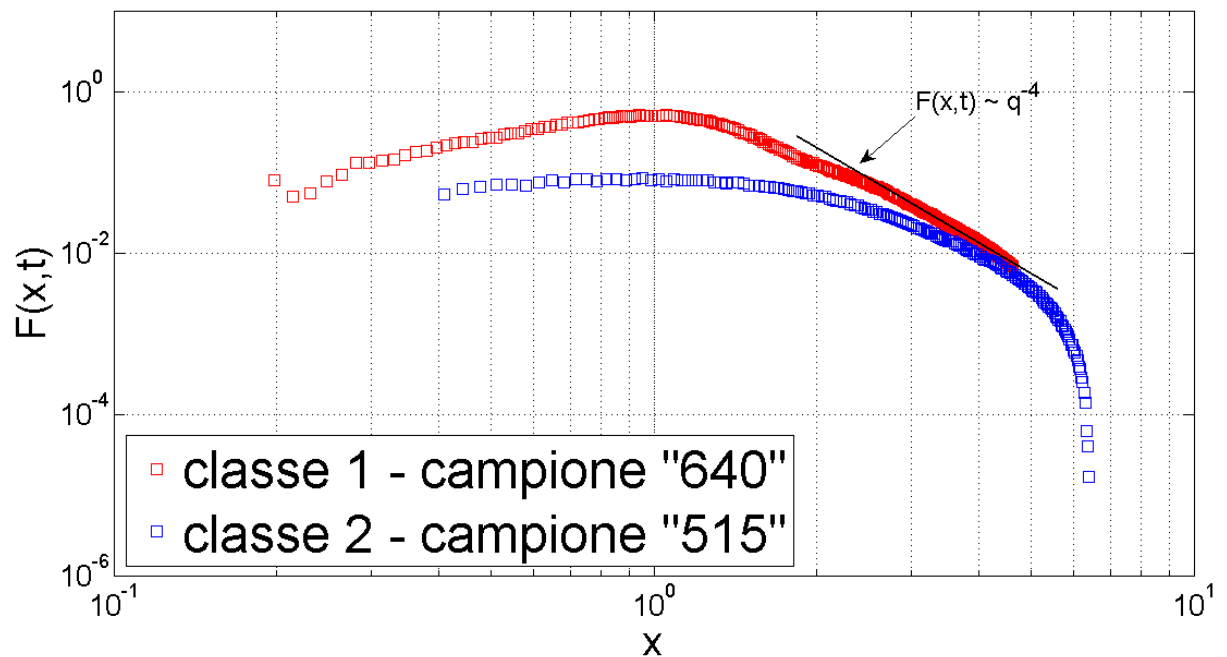


Figura 4.25: Esistenza del regime di Porod

4.3 Conclusioni e sviluppi

I risultati dimostrano chiaramente che i processi di separazione di fase in soluzioni polimeriche sono profondamente influenzati dalla presenza di effetti viscoelastici. Tali effetti sono una diretta conseguenza del carattere

dinamicamente asimmetrico delle soluzioni polimeriche, ovvero del fatto che esse presentino sia componenti con alti valori della mobilità sia componenti con valori della mobilità molto più bassi.

Le prove sperimentali sono state condotte a diverse temperature, in modo tale che il processo di separazione di fase avvenisse sia a temperature molto prossime a quella binodale (*shallow quench*), sia a temperature molto distanti da essa (*deep quench*). In tutti i casi si sono evidenziate delle evoluzioni nel processo di separazione non in linea né con il meccanismo di decomposizione spinodale (SD) né con quello di nucleazione e crescita (NG). Ciò è indicativo del fatto che gli effetti viscoelastici modificano il processo di smiscelazione in ogni condizione di quench e che quindi alle classiche teorie interpretative (ad esempio quella di Cahn – Hilliard – Cook nel caso della decomposizione spinodale) deve sostituirsi quella nota come *two-fluid model*, che tiene conto di tali effetti considerando separatamente la mobilità delle varie componenti la miscela.

Sebbene entrambe le tecniche di indagine utilizzate abbiano rilevato una serie di peculiarità nei processi di separazione in tali sistemi, ciascuna di esse ne ha messo in evidenza un aspetto diverso. Così mentre con la tecnica spettroscopica si è potuto studiare il processo di formazione della superficie di separazione tra le singole fasi, con quella ottica si è potuto seguire l'evoluzione temporale della loro forma oltre che della loro densità numerica (nel caso particolare di strutture *droplets*).

La determinazione delle temperature binodale e spinodale tramite la tecnica della torbidometria e l'utilizzo di simulazioni nell'ambito del *two-fluid model* potranno nel futuro dare importanti contributi per una piena comprensione di questa

particolare classe di separazioni di fase, note come separazioni di fase viscoelastiche.

Bibliografia

- [1] A.Keller, "Morphology of polymers", *Pure & Appl. Chem.*, 64, 193, (1992)
- [2] I.Teraoka, 2002, *Polymer solutions – An introduction to physical properties*, John Wiley & Son, Inc., New York
- [3] H.Tanaka, "Critical dynamics and phaseseparation kinetics in dynamically asymmetric binary fluids: New dynamic universality class for polymer mixtures or dynamics crossover?", *J.Chem.Phys.*, 100, 5323, (1994)
- [4] M. Doi, A.Onuki, "Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends", *J. Phys. II France*, 2, 1631, (1992)
- [5] N.Toyoda, M.Takenaka, S.Saito, T.Hashimoto, "Experimental studies of stress-Diffusion coupling in semi-dilute polymer solutions. I. 'Viscoelastic lenght' and viscoelastic effects on early stage spinodal decomposition", *Polymer*, 42, 9193, (2001)
- [6] H.Tanaka, "Viscoelastic model of phase separation", *Physical Review E*, 56, 4451, (1997)
- [7] A.Onuki, T.Taniguchi, "Viscoelastic effects in early stage phase separation in polymeric systems", *J.Chem.Phys.*, 106, 5761, (1997)
- [8] H.Tanaka, T.Araki, "Viscoelastic phase separation in soft matter: numerical-simulation study on its physical mechanism", *Chemical Engineering Science*, 61, 2108, (2006)
- [9] H.Tanaka, "Unusual phase separation in a polymer solution caused by asymmetric molecular dynamics", *Physical Review Letters*, 71, 3158, (1993)
- [10] L.Budyanto, Y.Q.Goh, C.P.Ooi, "Fabrication of porous poly-(L-lactide) (PLLA) scaffolds for tissue engineering using liquid-liquid phase separation and freeze

- extraction", *J.Mater Sci.: Mater Med.*, 20, 105, (2009)
- [11] F.G.Hua, G.E:Kim, J.D.Lee, Y.K.Son, D.S:Lee, "Macroporous Poly(L-lactide) scaffold 1. Preparation of a macroporous scaffold by liquid-liquid phase separation of a PLLA-dioxane-water system", *J.Biomed Mater Res*, 63, 161, (2002)
- [12] K.S.McGuire, A.Laxminarayan, D.R.Llloyd, "Kinetics of droplet growth in liquid-liquid phase separation of polymer-diluent systems: experimental results", *Polymer*, 36, 4951, (1995)
- [13] H.Takeno, T.Hashimoto, "Intermittency of droplets growth in phase separation of off-critical polymer mixtures", *J.Chem.Phys.*, 108, 1225, (1998)
- [15] H.Takeno, T.Hashimoto, "Crossover of domain-growth behaviour from percolation to cluster regime in phase separation of an off-critical polymer mixture", *J.Chem.Phys.*, 107, 1634, (1997)
- [16] F.S:Bates, P.Wiltzius, "Spinodal decomposition of a symmetric critical mixture of deuterated and protonated polymer", *J.Chem.Phys.*, 91, 3258, (1989)